ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

42. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

ZWEIUNDVIERZIGSTER BAND

Mit 353 Textfiguren

(Abgeschlossen März — Mai 1927)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1927

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes Heft.

Abgeschlossen am 28. März 1927.

Seite

L. Vegard und **Th. Hauge**, Mischkristalle und ihre Bildung durch Kontakt fester Phasen und durch Fällung von Lösungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1927) 1

Günther Cario, Die Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie. (Eingegangen am 14. Februar 1927) 15

G. Cario und **W. Lochte-Holtgreven**, Eine neue Lichtquelle zur Anregung von Resonanzspektren. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Februar 1927). 22

Wolfgang Harries, Über den Energieverlust langsamer Elektronen beim Zusammenstoß mit Molekülen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1927) 26

Harry Schmidt, Über die erzwungenen Schwingungen eines linearen harmonischen Oszillators. (Eingegangen am 22. Februar 1927) 43

A. Predwoditelew und **W. Blinow**, Über den Einfluß des Kristallwassers auf den photoelektrischen Effekt in den Kristallhydraten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1927) 60

A. Filippov und **E. Gross**, Über Feinstruktur im Funkenspektrum des Caesiums. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Februar 1927) 77

W. Kast, Dielektrische Untersuchungen an der anisotropen Schmelze des para-Azoxyanisols. (Vorläufige Mitteilung.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1927) 81

Guido Beck, Über die Strahlungsreibung in der Quantenmechanik. (Eingegangen am 1. März 1927) 86

Wilhelm Anderson, Über die Lichtbrechung im reinen Elektronengas. (Eingegangen am 16. Februar 1927) 89

W. Kast, Dritte Bemerkung zu der Arbeit des Herrn G. Szivessy: „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten“ 91

Zweites und drittes Heft.

Abgeschlossen am 1. April 1927.

F. Hund, Zur Deutung der Molekelspektren. II. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1927) 93

Maria Guillery, Über den Bau der sogenannten dritten positiven Stickstoffgruppe. (NO-Banden.) (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1927) 121

Seite

H. Beining, Zeemaneffekt am Wolfram. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1927) 146

Matth. Opladen, Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Gase vom Druck zwischen 1 und 10 Atm. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1927) 160

Rudolf Ritschl, Über den Bau einer Klasse von Absorptionsspektren. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1927) 172

W. Kleinewefers, Neumessungen an Normalen zweiter Ordnung aus dem Bogenspektrum des Eisens von λ 5167 bis λ 6678 Å.-E. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 17. Februar 1927) 211

Karl Becker, Eine Methode zur Untersuchung der einzelnen Schichten eines Werkstoffes. [Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern), Berlin O 17.] Mit 5 Abbildungen. Eingegangen am 3. Februar 1927) 222

Karl Becker, Der röntgenographische Nachweis von Kornwachstum und Vergütung in Wolframdrähten mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens. [Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern), Berlin O 17.] Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1927) 226

Hans Schiller, Über die Natur der dielektrischen Verluste. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von K. Sinjelnikoff und Anton Walther. (Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Wien.) (Eingegangen am 15. Februar 1927) 246

Viertes Heft.

Abgeschlossen am 4. April 1927.

S. Valentiner, Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1927) 253

H. Gieseler, Gesetzmäßigkeiten im Funkenspektrum von Blei. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 18. Februar 1927) 265

E. Goldstein, Über sekundäre Magnetkanalstrahlen an Elektroden. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1926) 276

R. Karnop und **G. Sachs,** Versuche über die Rekristallisation von Metallen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.) Mit 34 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Januar 1927) . . 283

W. D. Kusnezow (in Gemeinschaft mit **W. M. Kudrjawzewa**), Experimentelle Bestimmung der Oberflächenenergie von Steinsalzkristallen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1927) 302

S. J. Wawilow, Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1927) 311

A. E. Malinowski, Über die Bewegungsgröße der leitenden Elektronen. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 17. Februar 1927) 319

Seite

R. Conrad und **J. Koenigsberger**, Zu der Bemerkung von G. P. Thomson betr. Streuungsmessungen an Wasserstoffkanalstrahlen. (Eingegangen am 21. Februar 1927) 323

B. Trumpy, Intensität von Serienlinien. (Eingegangen am 23. Februar 1927) 327

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 14. April 1927.

A. Goetz, Untersuchungen über die glühelektrische Emission von Metallen bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials. (Erste Mitteilung.) Die experimentellen Untersuchungsbedingungen und die Apparatur zur Aufnahme glühelektrischer Schmelzdiagramme. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1927) 329

F. London, Quantenmechanische Deutung der Theorie von Weyl. (Eingegangen am 25. Februar 1927) 375

R. Mecke, Bandenspektra und periodisches System der Elemente. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927) 390

Th. Dreisch, Die Absorption von Quarz und Quarzglas unterhalb 4,1 μ. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. März 1927) 426

Th. Dreisch, Die Absorption von optischen Gläsern und Borax unterhalb 4,1 μ. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927) 428

A. Petrikaln, Über die Lumineszenz des Chininsulfats. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1927) 435

V. Bursian, Notiz über die Herleitung der Minkowskischen Gleichungen für die Weltlinie eines Elektrons aus einem Variationsprinzip. (Eingegangen am 28. Februar 1927) 443

Iwao Kobayashi, Über die Bewegung einer zähen Flüssigkeit um eine dünne Kreisscheibe, die in dieser Flüssigkeit um ihre Achse schwingt. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1927) 448

Wilhelm Anderson, Eine neue Erklärung der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung. (Eingegangen am 9. März 1927) 475

Karl Becker, Zur Kristallstruktur des Thalliums. (Eingegangen am 16. März 1927) 479

Berichtigung 480

Siebentes Heft.

Abgeschlossen am 21. April 1927.

L. S. Ornstein und **H. A. Kramers**, Zur kinetischen Herleitung des Fermischen Verteilungsgesetzes. (Eingegangen am 16. März 1927) 481

Hermann Schüler, Weitere Untersuchungen am ersten Li-Funkenspektrum. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1927) 487

A. Filippov, Intensitätsmessungen in den Spektren des Cäsiums und des Kaliums. Mit 1 Abbildung. Eingegangen am 1. März 1927) 495

Seite

S. C. Roy, Über die Absorptionsfähigkeit der Sternmaterie. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Dezember 1926) 499

P. Lukirsky, Elektronengeschwindigkeiten beim Comptoneffekt. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1927) 516

V. Fréedericksz und **A. Repiewa,** Theoretisches und Experimentelles zur Frage nach der Natur der anisotropen Flüssigkeiten. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927) 532

Max Schuler, Ein neues Pendel mit unveränderlicher Schwingungszeit. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1927) 547

G. Wataghin, Beitrag zu einer wellenmechanischen Theorie der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen. (Eingegangen am 12. März 1927) 555

D. Iwanenko und **L. Landau,** Bemerkungen über Quantenstatistik. (Eingegangen am 12. Februar 1927) 562

Achtes Heft.

Abgeschlossen am 3. Mai 1927.

G. Hoffmann, Über neue Apparaturen zur Messung der durchdringenden Strahlung. (Eingegangen am 29. März 1927) 565

Eduard Steinke, Über die durchdringende Strahlung im Meeresniveau. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1927) 570

Torsten Wetterblad, Die $K\beta_1$-Linien von Natrium, Magnesium und Aluminium und die Abhängigkeit ihrer Wellenlängen von der chemischen Bindung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1927) . . 603

Torsten Wetterblad, Über die Funkenlinien des K-Spektrums von Natrium, Magnesium und Aluminium. (Eingegangen am 26. Februar 1927) . . . 611

Hans Lessheim und **Rudolf Samuel,** Bemerkungen über den Aufbau der Elektronengruppen im Atom. II. (Eingegangen am 2. März 1927) . . 614

N. v. Raschevsky, Zur Theorie des photoelektrischen Effektes. (Eingegangen am 4. März 1927) 627

Karl Herrmann, Zur Frage nach der Symmetrie der Atome in den Kristallen. (Eingegangen am 14. März 1927) 631

A. Markoff, Über eine Minimumeigenschaft der Schrödingerschen Wellengruppen. (Eingegangen am 18. März 1927) 637

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 5. Mai 1927.

Gerhard Kirsch und **Hans Pettersson,** Die Zerlegung der Elemente durch Atomzertrümmerung. Mitteilungen aus dem II. Physikalischen Institut der Universität und dem Institut für Radiumforschung in Wien. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1927) 641

Hans Pettersson, Die Zertrümmerung des Kohlenstoffatomes. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1927) 679

Rudolf Holoubek, Die Sichtbarmachung von Atomtrümmerbahnen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1927) 704

Seite

Ewald A. W. Schmidt, Über die Zertrümmerung des Aluminiums durch α-Teilchen. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1927) . . . 721

Georg Stetter, Die Massenbestimmung von Atomtrümmern aus Aluminium, Kohlenstoff, Bor und Eisen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1927) 741

Georg Stetter, Zur Umladung langsamer H-Partikeln. (Eingegangen am 22. März 1927) 759

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 16. Mai 1927.

A. Güntherschulze, Der Gradient in der positiven Säule der Glimmentladung. II. Sauerstoff, Luft, Wasserdampf, Helium, Argon, Krypton, Xenon, Quecksilber. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1927) 763

Kurt Heegner, Über Schwingungserzeugung mittels eines Elektronenröhrensystems, welches keine Selbstinduktion enthält. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1927) 773

E. Schmid und **G. Wassermann,** Über die Textur hartgezogener Drähte. Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1927) 779

A. E. v. Arkel und **M. G. v. Bruggen,** Rekristallisationserscheinungen bei Aluminium. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1927) . . 795

W. Ehrenberg und **H. Mark,** Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. I. (Aus den Kaiser Wilhelm-Instituten für Faserstoffchemie und für Silikatforschung.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927) 807

W. Ehrenberg und **G. v. Susich,** Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. II. (Aus den Kaiser Wilhelm-Instituten für Faserstoffchemie und für Silikatforschung.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927) 823

W. Kossel und **M. Steenbeck,** Absolute Messung des Quantenstroms im Röntgenstrahl. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. März 1927) . . 832

A. Landé, Spontane Quantenübergänge. (Eingegangen am 17. März 1927) 835

Alfred Krethlow, Selektive Absorption und anomale natürliche und magnetische Drehung von Campherchinonlösungen in Toluol. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1927) 840

E. Gaviola, Ein Fluorometer. Apparat zur Messung von Fluoreszenzabklingungszeiten. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1927) 853

E. Gaviola, Der Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Abklingungszeit der Fluoreszenz von Farbstofflösungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1927) 862

D. Nasledow und **P. Scharawsky,** Die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Zahl der Kathodenelektronen. (Zweite Mitteilung.) Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1927) . . . 870

W. Schneider, Untersuchungen über Magnetisierungskurven und Vergrößerung der Empfindlichkeit des Scheringschen Deflektorenmagnetometers. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1927) 883

Seite

A. E. Brodsky, Über die Intensität der Spektrallinien. (Eingegangen am 28. März 1927) 899

W. D. Kusnezow, Über die Spaltung von Steinsalzkristallen in Flächen rhombischer Dodekaeder und Oktaeder. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1927) 905

Felix Joachim v. Wiśniewski, Eine mögliche Erläuterung des Zeemaneffekts vom Typus D_1 und D_2. (Eingegangen am 28. März 1927) 910

Berichtigung 914

Autorenregister 915

Mischkristalle und ihre Bildung durch Kontakt fester Phasen und durch Fällung von Lösungen [1]).

Von **L. Vegard** und **Th. Hauge** in Oslo.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Die Bildung von Mischkristallen durch Kontakt fester Phasen ist durch sorgfältige Vermeidung von Feuchtigkeit für das System KBr—KCl bestätigt und weiter für HgBr—HgCl festgestellt worden. Dagegen ist der Atomaustausch zwischen festem Gold- und Kupferpulver wenigstens sehr gering oder der Vorgang verläuft sehr langsam. — Durch Fällung einer $HgNO_3$-Lösung durch eine Mischungslösung von KBr—KCl werden Mischkristalle konstanter Zusammensetzung, welche dem Mischungsverhältnis der Fällungslösung entspricht, gebildet.

Einleitung.

§ 1. In einer Arbeit [2]), die einer von uns zusammen mit H. Schelderup veröffentlichte, wurde die Konstitution der Mischkristalle klargelegt; nach den Ergebnissen dieser Arbeit haben die Mischkristalle die folgenden strukturellen Eigenschaften:

a) Die beiden Komponenten gehen in dasselbe Gittergerüst hinein, oder die Massenpunkte (Atome) des Gitters der einen Komponente werden durch diejenigen der anderen Komponente ersetzt.

b) Durch die Substitution ändern sich die Dimensionen der Elementarzelle des Gitters.

c) Die Substitution konnte entweder ganz regellos oder mit einer gewissen Regelmäßigkeit der Anordnung stattfinden. Im letzten Falle würde man „Obergitter" bekommen, das neue Reflexionsmaxima geben sollte. Im untersuchten System war keine Spur von neuen Maxima zu entdecken, und hieraus wurde geschlossen, daß eine regellose Substitution für die Mischkristalle (feste Lösungen) charakteristisch ist. Immerhin ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß gewisse Systeme bei bestimmten Zusammensetzungen Gitter mit regelmäßiger Anordnung der Komponenten geben können. Sollen diese als „Obergitter" betrachtet werden, so muß die Konzentration im Gebiet der Mischkristallbildung liegen [3]).

---

[1]) Die hier mitgeteilten Ergebnisse waren schon im Jahre 1925 gewonnen und sind in einer von Hauge an der Universität in Oslo am 29. April 1926 offiziell eingelieferten Examenarbeit mitgeteilt.

[2]) L. Vegard und H. Schelderup, Phys. ZS. **18**, 93, 1917.

[3]) Obwohl diese Ergebnisse schon im Jahre 1917 vorlagen, hat G. Tammann im Jahre 1919 (ZS. f. anorg. Chem. **107**, 1, 1919) auf Grund seiner Untersuchungen

Auf diesen Ergebnissen fußend, hat kurz nachher v. Laue[1]) eine allgemeine Beugungstheorie von Röntgenstrahlen in Mischkristallgittern mit regelloser Atomsubstitution entwickelt. Er zeigt, daß außer den gewöhnlichen Reflexionen der Netzebene, die wir durch einfache Überlegungen hergeleitet hatten, noch eine unregelmäßig zerstreute Strahlung entsteht, welche von der regellosen Substitution herrührt.

Inzwischen wurden die Untersuchungen in unserem Institut in Oslo fortgesetzt, und zwar wurde, um alle möglicherweise vorkommenden Linien zu entdecken, die Pulvermethode von Debye-Scherrer verwendet.

Bei diesen Untersuchungen war großes Gewicht auf scharfe Linien und genaue Bestimmung der Gitterdimensionen gelegt. Die für die Bestimmung der Ablenkungswinkel der einzelnen Linien nötigen Korrektionen wurden mit Hilfe von Kristallpulver von genau bekannten Elementarzellen bestimmt.

Durch diese Untersuchungen[2]) wurden die im Jahre 1917 gefundenen Ergebnisse bestätigt. Neue — von einer „Oberstruktur" herrührende — Maxima waren nicht zu finden, man mußte für die untersuchten Systeme auch bei Mischkristallen, wo die Komponenten in einfachen Molekularverhältnissen vermischt sind, eine regellose Atomsubstitution annehmen.

Auf Grund der erreichten Genauigkeit der Ausmessung wurde das folgende einfache Gesetz für die Variation der Gitterdimensionen bei der Atomsubstitution gefunden:

$$a_m = \frac{100 - p}{100} a_2 + \frac{p}{100} a_1. \qquad (1\,a)$$

a_1, a_2 und a_m sind die Seitenlängen des Elementarwürfels der beiden Komponenten und des Mischkristalls, p ist die Anzahl Mol in Prozenten der Komponente (1).

über Resistenzgrenzen auf eine regelmäßige Anordnung der austauschbaren Atome in Mischkristallen schließen wollen. Seine Einwände gegenüber der Zuverlässigkeit der durch Röntgenanalyse gewonnenen Ergebnisse sind durch theoretische Untersuchungen von v. Laue (Ann. d. Phys. **78**, 167, 1925) zurückgewiesen worden. Andererseits haben Borelius (ebenda **74**, 216, 1924) und J. A. M. van Liempt (Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, Nr. 1, 1927) auf Grund metallographischer Untersuchungen nachgewiesen, daß die Eigenschaften der Resistenzgrenzen nicht die von Tammann gezogenen Schlüsse gestatten. Dagegen haben sich die erwähnten Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen durchaus bewährt.

[1]) M. v. Laue, Ann. d. Phys. **56**, 497, 1918.

[2]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **5**, 17, 1921. Ausführlicher in Vid. Selsk. Skr., Mat.-nat. Kl., Nr. 6, 1921.

Dieses Additivitätsgesetz wird noch übersichtlicher, wenn man die Anzahl n_1 und n_2 der Atome einführt, die im Mischkristall vereinigt sind, dann bekommt man:

$$a_m (n_1 + n_2) = n_1 a_1 + n_2 a_2. \qquad (1\,b)$$

Würde man den Begriff von Atomradien einführen und für den Mischkristall einen aus den Gitterdimensionen ableitbaren durchschnittlichen Atomradius r_m annehmen, so hat man auch

$$r_m (n_1 + n_2) = r_1 n_1 + r_2 n_2. \qquad (1\,c)$$

Der Durchschnittsradius im Mischkristall von der Mischung substituierbarer Atome setzt sich aus den Atomradien dieser Atome additiv zusammen. In der erwähnten Arbeit[1]) wurde auch die Frage diskutiert, ob die gegeneinander vertauschbaren Atome im Mischkristall auch wirklich den so berechneten durchschnittlichen Atomradius annehmen, oder ob jedes Atom für sich mit den Radien r_1 und r_2 auch in den Mischkristall eingeht, somit r_m nur als ein statistischer Durchschnittswert zu betrachten ist. Dies würde eine Mikrozerstörung des Gitters veranlassen, und eine theoretische Überlegung, mit der gefundenen Linienschärfe verglichen, führte zu dem Resultat, daß die Mikrozerstörung relativ gering sein müßte. Man muß annehmen, daß die Atomradien im Mischkristall akkommodationsfähig sind.

Man kann jedoch nicht behaupten, daß diese Akkommodationsfähigkeit so groß ist, daß beide Atomsorten genau den Durchschnittsradius r_m annehmen.

Wenn der Unterschied der Atomradien eine gewisse Größe überschreitet, kann wohl das Gitter der einen Komponente einige fremde Atome aufnehmen, aber mit wachsender Konzentration ist die Akkommodationsfähigkeit unvollständig, Mikrozerstörung tritt auf, und man ist an der Grenze der Mischbarkeit, indem die beiden Atome sich nicht länger in den äquivalenten Punkten desselben Gitters halten können.

Die ersten bis jetzt besprochenen Versuche beziehen sich auf die Systeme KCl, KBr, NH_4Cl, NH_4Br, NH_4SO_4 und K_2SO_4. Besonderes Interesse knüpft sich an die Ammoniumverbindungen NH_4Cl und NH_4Br, die bei gewöhnlicher Temperatur in einem nicht flächenzentrierten Gitter kristallisieren. Sie könnten jedoch z. B. mit KCl bzw. KBr Mischkristalle bilden, und mit Hilfe des Additivitätsgesetzes wurden die Dimensionen der flächenzentrierten NH_4Cl- und NH_4Br-Gitter bestimmt.

---

[1]) L. Vegard, Vid. Selsk. Skr. 1921, Nr. 6. Oslo.

In Verbindung mit diesen Versuchen hat der eine von uns [1]) die Entdeckung gemacht, daß die Mischkristallbildung, also die Atomsubstitution im Kristallgitter, auch durch Kontakt der Komponenten in festem Zustand stattfinden kann.

Es war nun sehr wünschenswert, die gefundene Konstitution und Gesetzmäßigkeiten der Mischkristalle an möglichst vielen Systemen zu prüfen.

Im hiesigen Institut stellten wir uns u. a. die folgenden Aufgaben: Die Mischkristalle der Haloidverbindungen der Alkalimetalle und Ammonium und andere Salze und Mineralien, besonders in Rücksicht auf die Prüfung der Gültigkeit der unregelmäßigen Atomsubstitution und des Additivitätsgesetzes, zu untersuchen.

Weiter wurden Untersuchungen über Mischkristallbildung bei den Legierungen geplant.

Aufgaben in dieser Richtung wurden schon im Jahre 1921 dem Herrn A. Erdal als Dissertationsthema gestellt.

Die von ihm in den Jahren 1922 und 1923 gewonnenen Ergebnisse konnten erst im Jahre 1924 für seine Dissertation eingeschickt werden und sind nachher veröffentlicht [2]).

Hier wurde durch möglichst genaue Messungen die Richtigkeit des Additivitätsgesetzes für das System (KBr–NH_4Br) nachgewiesen, und er fand, daß auch in den Legierungen wahre Mischkristallbildung eintritt. Besonders zeigte sich, daß das Additivitätsgesetz für die Bestimmung der Grenzen der Austauschbarkeit der Atome sehr wertvolle Dienste leisten kann.

Untersuchungen über die Heuslerschen Legierungen wurden dem Herrn L. Harang als Dissertationsarbeit gegeben. Er hat schon eine ausgedehnte Reihe von Legierungen von (Cu, Mn, Al) und (Cu, Mn, Sn) untersucht, und es ist ihm gelungen, eine Reihe der auftretenden Gitter nachzuweisen und zu bestimmen [3]). Er findet jedoch keinen Zusammenhang zwischen Magnetisierbarkeit und Gitterbau, und dieser Befund stimmt auch mit der Tatsache, daß die stark magnetischen Elemente Eisen, Kobalt und Nickel verschiedene Gitter haben. Die Untersuchungen werden im hiesigen Institut weitergeführt.

---

[1]) L. Vegard, Die Bildung von Mischkristallen durch Berührung fester Phasen. ZS. f. Phys. **5**, 393, 1921.

[2]) Aslak Erdal, Contributions to the Analysis of mixed Crystals and Alloys. Norske Vid. Akad. Avhandl. 1925, Nr. 12. ZS. f. Kristallogr. 1927.

[3]) Eine vorläufige Mitteilung hat Herr Harang in der Phys. ZS. **27**, 204, 1926 gegeben. Eine ausführlichere Beschreibung wird bald erscheinen.

Seitdem die erwähnten Ergebnisse von 1917 und 1921 veröffentlicht waren, hat eine große Anzahl Forscher sich mit den Untersuchungen über Mischkristalle beschäftigt, es ist schon eine Reihe wichtiger Arbeiten erschienen, welche die erwähnten Probleme behandeln.

So ist im Jahre 1922 eine interessante Arbeit von Kirchner[1]) erschienen, in welcher er u. a. nachweist, daß Cu-Au-Legierungen Mischkristalle bilden; er findet auch, daß das Additivitätsgesetz erfüllt ist. Jedoch hat später Bain[2]) für dasselbe System eine bedeutende Abweichung vom Additivitätsgesetz erhalten. Diese Unstimmigkeit müssen weitere Versuche aufklären.

In einer Arbeit aus demselben Jahre hat McKeehan die Ag-Au- und Ag-Pd-Legierungen untersucht; er findet, daß das Additivitätsgesetz innerhalb der Fehlergrenze erfüllt ist.

Auf Grund der Bornschen Theorie des kristallinischen Zustandes haben Grimm und Herzfeld[3]) eine interessante theoretische Berechnung der Dimensionsänderungen bei Mischkristallbildung vorgenommen, wo das Additivitätsgesetz als ein Spezialfall eingeht. Diese Theorie ist jedoch noch als unvollständig zu betrachten. In einer späteren Arbeit hat auch Grimm[4]) wichtige Beiträge zu der Frage über die Bildungsmöglichkeit der Mischkristalle geliefert.

Für die Entwicklung unserer Kenntnis zu der Struktur der metallischen Systeme haben in erster Linie die Arbeiten von Westgren und Phragmén und von Borelius und seinen Schülern und von van Arkel und anderen außerordentlich viel beigetragen.

In der letzten Zeit haben Barth und Lunde[5]) wichtige Untersuchungen über Mischkristalle angestellt. Sie haben besonders unsere Kenntnis über die Alkalihalogene und ähnlich gebaute Systeme erweitert. Sie finden u. a., daß das Additivitätsgesetz für das System CuJ–AgJ erfüllt ist. Für das System TlBr–TlJ finden sie Abweichungen von der Additivität, die darin bestehen sollten, daß Zusätze von geringen Mengen von TlBr die Dimensionen des Gitters erhöhen, wonach sie mit steigender Konzentration von TlBr ungefähr linear abnehmen.

Ob diese recht sonderbare Erscheinung reell ist und worauf sie eventuell beruht, müssen weitere Untersuchungen entscheiden.

---

[1]) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **69**, 59, 1922.
[2]) E. C. Bain, Chem. Met. Eng. **28**, 21, 1923.
[3]) H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **16**, 77, 1923.
[4]) H. G. Grimm, Neuartige Mischkristalle. ZS f. Elektrochem. **30**, 467, 1924.
[5]) Torn Barth und Gulbrand Lunde, ZS. f. phys. Chem. **122**, 293, 1926.

Plan der Arbeit.

§ 2. Die Untersuchungen, über die wir im folgenden berichten werden, haben auch den Zweck, die Bildungsweise und Konstitution der Mischkristalle zu untersuchen.

Die Entdeckung, daß Mischkristallbildung durch Kontakt zwischen festen Phasen stattfinden kann, ist von großer prinzipieller Bedeutung, und es war deshalb sehr wünschenswert, erstens diese Tatsache einwandfrei festzustellen, zweitens zu untersuchen, wie sich die verschiedenen Systeme in dieser Hinsicht verhalten.

Die Atomsubstitution zwischen festen Phasen wurde zuerst für die Substanzen KCl–KBr nachgewiesen, und zwar in der Weise, daß die beiden Substanzen zusammengerieben wurden. Nun wäre es aber denkbar, obwohl es nicht wahrscheinlich ist, daß die Feuchtigkeit der Luft eine Rolle spielen könnte, so daß die Atomsubstitution durch Vermittlung von Wasser zustande käme.

Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, den früher beschriebenen Versuch unter sorgfältiger Vermeidung von Feuchtigkeit zu wiederholen.

Weiter haben wir ähnliche Versuche mit Metallen, die imstande sind, Mischkristalle zu bilden, angestellt, und zwar haben wir das System Cu–Au gewählt. Weiter sind Versuche mit den isomorphen Kristallen HgCl und HgBr ausgeführt. Im Anschluß an diese Versuche über Atomaustausch zwischen festen Phasen war es von Interesse nachzuforschen, ob auch Mischkristalle durch Fällung von schwer löslichen Niederschlägen gebildet werden können, und für die ersten Versuche in dieser Richtung war gerade das System HgCl–HgBr sehr geeignet. Diese Substanzen haben auch deswegen Interesse, weil sie tetragonal kristallisieren, und man würde die Gesetze der Dimensionsänderungen auch für nicht kubische Gitter untersuchen können.

Diese Beobachtungen waren, wie erwähnt, schon im Jahre 1925 angestellt und die Ergebnisse im April 1926 an die Universität (Oslo) eingeschickt. Wegen anderer Arbeiten, die inzwischen unsere Zeit viel in Anspruch genommen haben, ist die Veröffentlichung etwa zwei Jahre verspätet, und so finden wir, daß kürzlich ähnliche Versuche über Mischkristallbildung bei Fällungsprozessen auch von anderen Forschern[1]) in Angriff genommen sind.

---

[1]) Gulbrand Lunde, Chem. Ber. 59, 2785, 1926.

Mischkristallbildung zwischen festen Phasen für das System KCl–KBr.

§ 3. Die beiden Salze wurden zunächst im Vakuum getrocknet und nachher in trockener Luft gemischt und gerieben.

Die experimentelle Anordnung ist in den Fig. 1 und 2 gegeben. Ein Mörser *m* mit Pistill *s* (Fig. 1) war in einem Exsikkator angebracht. Der Exsikkator *C* (Fig. 2) war mit den Gefäßen B_1 und B_2, die etwas Phosphor-

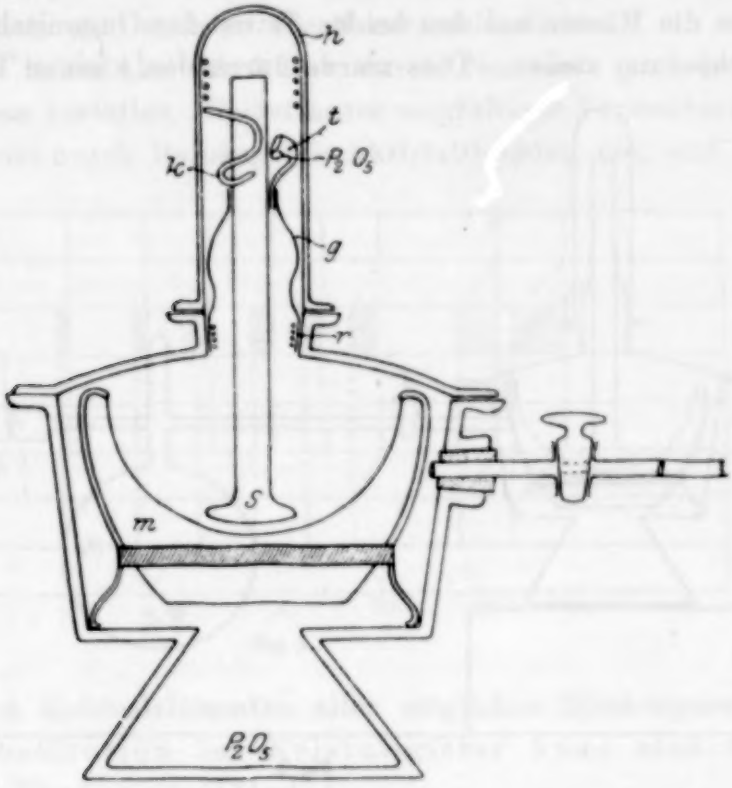


Fig. 1.

pentoxyd enthielten, und mit der mit $CaCl_2$ gefüllten Trockenflasche *A* verbunden. Als Trockenmittel im Exsikkator wurde P_2O_5 verwendet.

Der Exsikkator wurde nach oben durch ein für den Zweck hergestelltes geschliffenes Glasgefäß *h* luftdicht geschlossen. Äquivalente Mengen der beiden Komponenten KCl und KBr wurden vor dem Versuch getrennt in den Mörser gebracht. Dann wurde das ganze System durch Öffnen der Hähne 1, 2 und 3 evakuiert, und die Substanzen blieben fünf Tage im Vakuum zum Trocknen.

Das Mischen und Zerreiben der Stoffe wurde aus Zweckmäßigkeitsgründen nicht im Vakuum, sondern in trockener Luft ausgeführt. Die Luft wurde zuerst in die Gefäße B_1 und B_2 hineingelassen. Nachdem

sie vier bis fünf Stunden getrocknet hatte, wurde Hahn 3 geöffnet. Dann wurde wieder Hahn 3 geschlossen und Hahn 2 geöffnet und eine neue Portion Luft getrocknet und eingefüllt, und so weiter, bis Atmosphärendruck erreicht war.

Um die Stoffe in der getrockneten Luft zu zerreiben, wurde über das Pistill ein Gummischlauch gezogen, der durch die Feder r mit dem Exsikkator verbunden war.

Während der Evakuierung und der Einfüllung von trockener Luft mußten die Räume auf den beiden Seiten des Gummischlauches g (Fig. 1) in Verbindung stehen. Dies wurde durch den kleinen Trichter t besorgt.

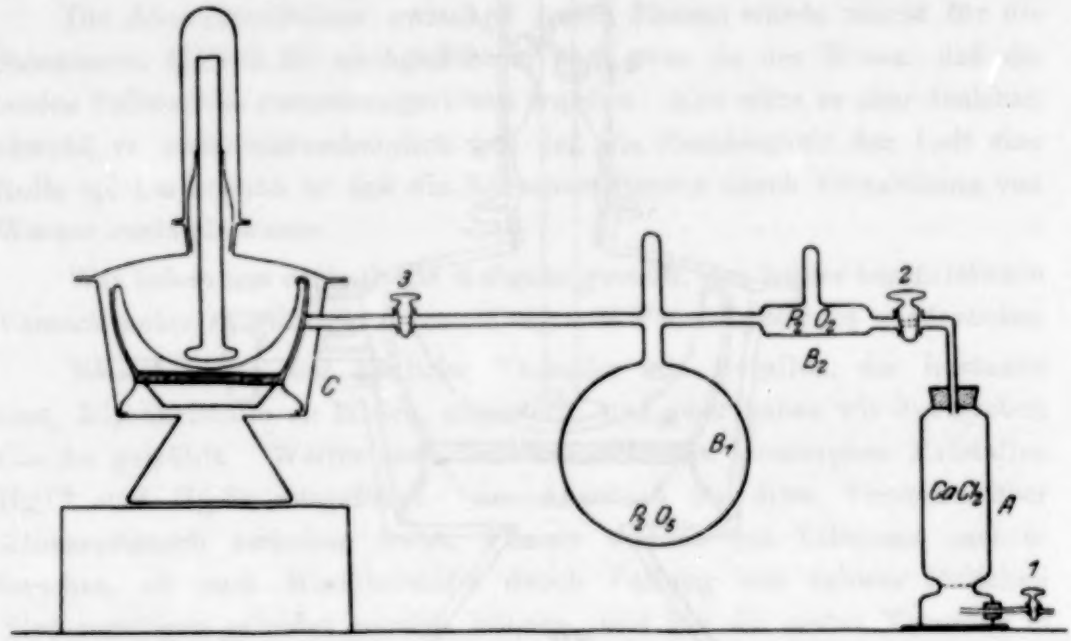


Fig. 2.

Wenn das ganze System mit trockener Luft gefüllt war, wurde der kleine Trichter mit Hilfe des Hakens k entfernt. Dies geschah durch Drehen des Gefäßes h um seine Achse. Das Gefäß h wurde abgenommen; die beiden Salze wurden vermischt und mit dem Pistill in der trockenen Luft gerieben.

Aus der zerriebenen Mischung wurde nun ein kleiner Tubus mit Pulver für die Röntgenkamera hergestellt. Zum Vergleich wurden auch Tuben in der Weise vorbereitet, daß die beiden Komponenten fein pulverisiert und in der beschriebenen Weise getrocknet wurden. Sie wurden aber nicht zusammengerieben, sondern nur sorgfältig vermischt.

Die Ergebnisse sind aus den Spektrogrammen Nr. 1, 2, 3, 4 der Fig. 5 ersichtlich. Nr. 1 und 4 sind Aufnahmen der reinen Komponenten.

Nr. 2 ist die Aufnahme der zerriebenen Mischung, Nr. 3 diejenige der nicht zerriebenen Mischung.

Man sieht sofort, daß in Nr. 2 Mischkristallbildung eingetreten ist. Die Linien sind zu Banden verbreitert, die den Bereich zwischen den entsprechenden Linien der reinen Komponenten kontinuierlich erfüllen. Die Spektrogramme haben genau dasselbe Aussehen wie die schon im Jahre 1921 veröffentlichten. Die nicht zerriebene Mischung (Nr. 3) zeigt nur die scharfen Linien der reinen Komponenten.

Die Verhältnisse sind auch in Fig. 3 veranschaulicht.

Die Versuche haben also die früher durch den einen von uns gefundenen Ergebnisse bestätigt. Selbst unter sorgfältiger Vermeidung von Wasserdämpfen tritt durch Reibung Mischkristallbildung ein, und zwar

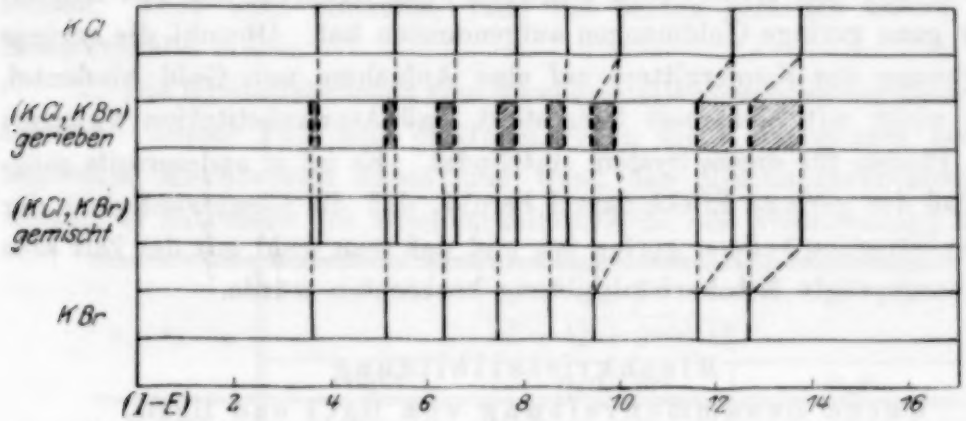


Fig. 3.

unter Bildung von Kristallelementen aller möglichen Mischungsverhältnisse. Atomsubstitution im Kristallgitter kann also durch Kontakt fester Phasen stattfinden.

Untersuchung über das System Cu–Au.

§ 4. Das Kupferpulver wurde in folgender Weise hergestellt: $Cu(NO_3)_2$ wurde durch Erhitzen in CuO übergeführt; dann wurde CuO in üblicher Weise mittels Wasserstoffs reduziert. Diese Reduktion wurde auch unmittelbar vor der Vermischung wiederholt.

Goldpulver wurde durch Erhitzen von $AuCl_3$ auf 250 bis 300° erhalten. Das Pulver wurde im Achatmörser gerieben und zuletzt im Laufe von mehreren Stunden gehämmert. Der Versuch wurde mehrmals wiederholt.

In Fig. 5 zeigen Aufnahme Nr. 7 und 5 das Spektrum von Gold bzw. Kupfer. Nr. 6 gibt ein Spektrum der vermischten Metalle. Das

Spektrum der Mischung zeigt in diesem Falle nur die scharfen Linien der Komponenten.

Die Linien von Gold haben in der Mischung genau dieselbe Lage wie im reinen Zustand. Die Kupferlinien in der Mischung dagegen scheinen gegenüber denjenigen des reinen Metalls ein wenig verschoben.

Als Mittelwert aus der Berechnung der a-Werte aus der Lage einiger der stärksten Linien finden wir:

Für Gold, reines und vermischtes . . .	$a_{Cu} = 4{,}08$	Å
„ reines Kupfer	$a_{Cu} = 3{,}61$	„
„ Kupfer in Mischung	$a_{Cu} = 3{,}624$	„

Das zerriebene Kupfer gibt einen etwas größeren Wert von a.

Der Effekt ist gering, übersteigt aber die mögliche Meßgenauigkeit. Die Verschiebung erklärt sich möglicherweise dadurch, daß das Kupferpulver ganz geringe Goldmengen aufgenommen hat. Obwohl die geringe Ausdehnung des Kupfergitters auf eine Aufnahme von Gold hindeutet, so ist nicht mit Sicherheit festgestellt, daß Atomsubstitution zwischen festen Phasen für dieses System stattfindet. Es ist ja andererseits möglich, daß der geringe Effekt darauf beruht, daß die Geschwindigkeit der Atomsubstitution äußerst gering ist, und daß man wohl mit der Zeit eine mehr ausgeprägte Mischkristallbildung beobachten würde.

Mischkristallbildung durch Zusammenreibung von HgCl und HgBr.

§ 5. Für diese Salze ist die Löslichkeit in Wasser sehr gering, und deshalb sollten hier die Wasserdämpfe der Luft beim Reiben keine Rolle spielen.

Die Salze wurden durch Fällung von $HgNO_3$ mit einer Lösung des betreffenden Kaliumhalogens hergestellt.

Die beiden Komponenten wurden sorgfältig getrocknet und in einem Achatmörser in äquimolekularen Mengen längere Zeit gerieben.

Zum Vergleich wurden auch die Komponenten für sich in derselben Weise gerieben und nachher ohne Reiben vermischt.

Die Aufnahme Nr. 11 der Fig. 5 entspricht dem geriebenen, Nr. 12 dem nicht geriebenen Gemisch. Die letzte Aufnahme (12) gibt scharfe Linien der einzelnen Komponenten. In Nr. 11 beobachtet man, daß die Linien deutlich verwischt sind.

Atomsubstitution zwischen festen Phasen unter Mischkristallbildung läßt sich also für das System HgCl–HgBr deutlich erkennen.

Mischkristallbildung von HgCl–HgBr durch Fällung von Merkurosalzlösungen.

§ 6. Dieser Versuch wurde in der folgenden Weise vorgenommen. Zuerst wurde eine Lösung *A* von KBr und KCl hergestellt, in welcher das Verhältnis von Cl und Br die gewünschte Größe hatte. Diese Lösung *A* wurde einer zweiten Lösung *B* von $HgNO_3$ tropfenweise zugefügt; es bildet sich dann ein Niederschlag, der aus einer Mischung von HgCl und HgBr besteht. Das Mischungsverhältnis muß demjenigen der Br- und Cl-Ionen in der Kaliumhalogenlösung gleich sein.

Mit Rücksicht auf die Struktur einer solchen Fällungsmischung sind verschiedene Möglichkeiten denkbar:

1. Die Mischung besteht aus Kristallkörnchen der reinen Komponenten. Dies wird eintreten, falls die beiden gefällten Stoffe keine Mischkristalle bilden.

2. Die Kristallkörnchen sind Mischkristalle verschiedener Zusammensetzung. Dieser Fall muß eintreten, wenn die Komponenten nur eine begrenzte Mischbarkeit haben und wenn das Mischungsverhältnis der Lösung *A* außerhalb des Mischbarkeitsbereichs des Niederschlags ist.

h_1	h_2	h_3	$\frac{\sin^2\varphi}{h_1^2+h_2^2+(a/c)^2h_3^2}$		
			HgCl	Hg(Cl, Br)	HgBr
1	1	1	0,014 84	0,014 00	0,013 57
2	0	0	0,014 89	0,014 19	0,013 59
2	2	0	0,014 94	0,014 19	0,013 58
2	0	4	0,014 94	0,014 27	0,013 63
1	1	5	0,014 86	0,014 12	0,013 66
2	2	4	0,014 80	0,014 23	0,013 66
4	0	0	0,014 91	0,014 21	0,013 64
3	1	5	0,014 94	0,014 27	0,013 65
4	2	0	0,014 89	0,014 19	0,013 65
4	0	4	0,014 93	0,014 18	0,013 60
4	2	4	—	0,014 18	0,013 66
1	1	9	0,014 95	0,014 26	0,013 67
6	0	0	—	—	0,013 67
3	1	9	0,014 94	—	0,013 68
4	0	8	0,014 83	0,014 24	0,013 66
6	2	0	—	—	0,013 67
4	2	8	0,014 85	—	—
Mittel . . .			0,014 90	0,014 22	0,013 66
a =			6,296 Å	6,445 Å	6,575 Å
c =			10,845 „	10,996 „	11,105 „
Δa =			0,149 Å		0,130 Å
Δc =			0,151 „		0,109 „

3. Alle Kristallkörnchen sind Mischkristalle von konstanter Zusammensetzung, welche durch die Zusammensetzung der Lösung *A* gegeben ist. Können die Komponenten in allen Verhältnissen Mischkristalle bilden, wird man für alle Mischungsverhältnisse der Lösung *A* homogene, gleichartige Mischkristalle bekommen.

In dem von uns untersuchten Falle bestand die Lösung *A* aus äquivalenten Mengen von KCl und KBr. Röntgenaufnahmen des Niederschlags von (HgCl, HgBr) zeigten ein Spektrum aus scharfen Linien, welches demjenigen der reinen Komponenten sehr ähnlich war. Nur war

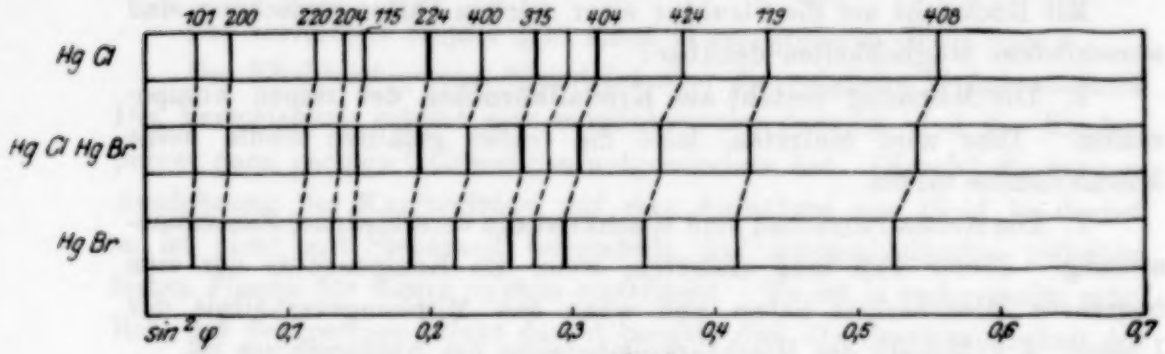


Fig. 4.

die Lage der Linien verschoben. In der Fig. 5 sind sowohl dies Fällungsspektrum als auch diejenigen der reinen Komponenten gegeben.

Nr. 8 ist das Spektrum von HgCl,
„ 10 „ „ „ „ HgBr,
„ 9 „ „ „ der gefällten Mischung von HgCl und HgBr.

Die Beziehungen der Spektren sind auch in Fig. 4 dargestellt. Wir haben somit den Fall 3.

Durch Fällung entstehen also Mischkristalle von beinahe konstanter Zusammensetzung.

Die Struktur von HgCl und HgBr ist im hiesigen Institut von Hylleraas[1]) genau bestimmt, und wir können aus den identifizierten Spektrallinien die Gitterdimensionen berechnen.

Um die Dimensionsänderungen bei der Mischkristallbildung genau zu bestimmen, haben wir sowohl für die reinen Komponenten als auch für den Mischkristall den Wert von

$$\left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2 = \frac{\sin^2\varphi}{h_1^2 + h_2^2 + \left(\frac{a}{c}h_3\right)^2}$$

[1]) E. Hylleraas, Phys. ZS. **26**, 811, 1925.

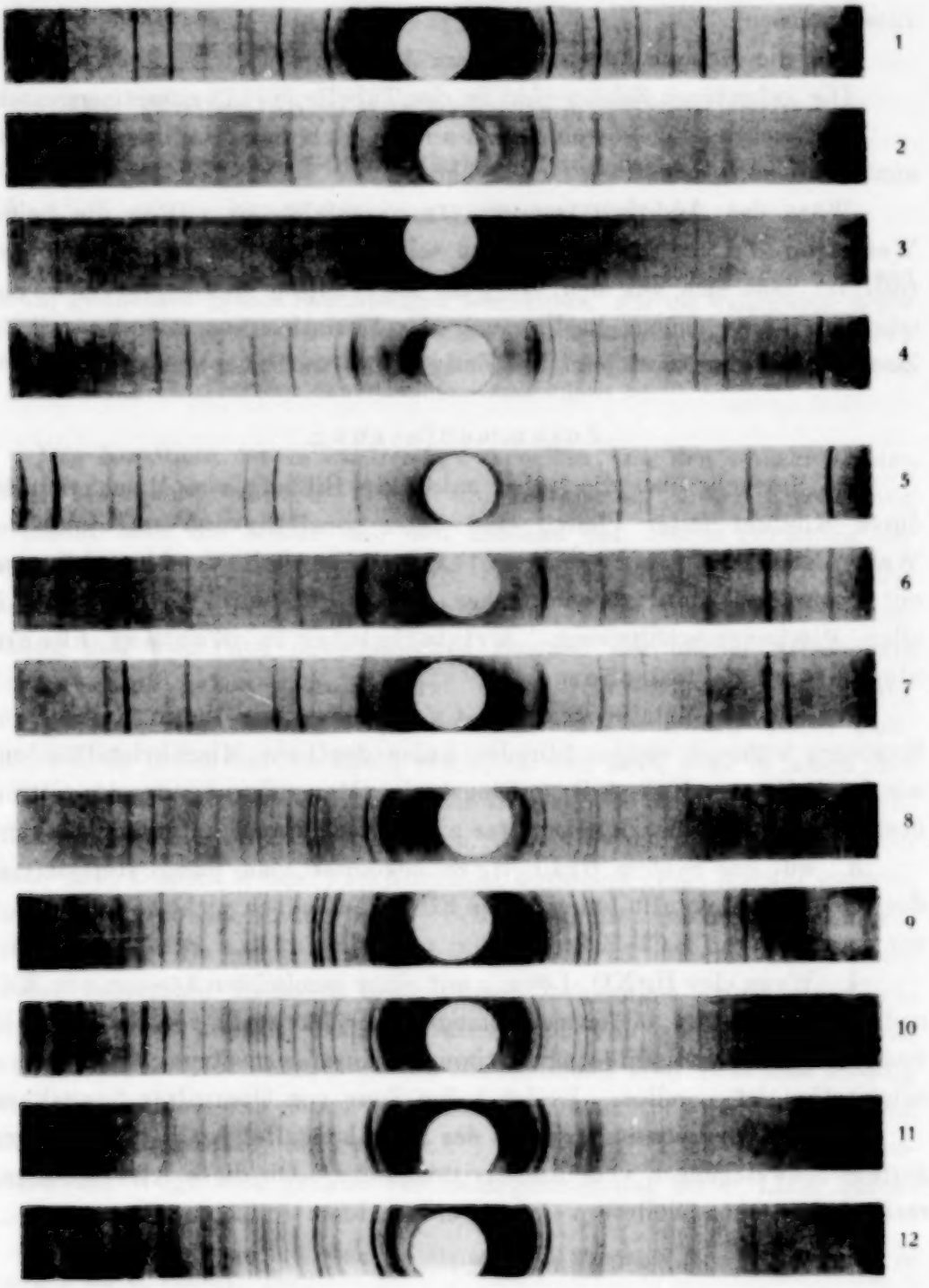


Fig. 5.

für eine Reihe der stärksten Linien berechnet. Aus dem Mittelwert sind dann a und c berechnet. Die Aufnahmen sind mit der K-Strahlung von Eisen gemacht.

Für die K-Linie haben wir $\lambda = 1{,}932$ Å.

Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle (S. 11) zusammengestellt.

Wir sehen, daß sowohl a als auch c sich bei Mischkristallbildung annähernd nach demselben Gesetz ändern.

Wäre das Additivitätsgesetz streng erfüllt, so sollten die beiden Werte von Δa und Δc gleich groß sein. Ob die geringe Abweichung reell ist, läßt sich aus den bis jetzt angestellten Messungen nicht entscheiden. Eine genaue Bestimmung der Variation von a und c mit der Zusammensetzung wird jetzt im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Versuche über die früher entdeckte Bildung von Mischkristallen durch Kontakt fester Phasen sind unter sorgfältiger Vermeidung von Wasserdampf für das System KCl–KBr wiederholt worden, und zwar mit demselben Resultat wie früher. Man bekommt Mischkristalle in allen Mischungsverhältnissen. Kristallgitter in Kontakt können also Atome vertauschen.

2. Für das Metallsystem Au–Cu bekamen wir durch Reiben und Hämmern während einiger Stunden keine deutliche Mischkristallbildung wie im Falle von KCl–KBr. Eine kleine Vergrößerung des Cu-Gitters deutet darauf, daß das Kupfergitter einige Goldatome aufgenommen hat.

3. Für das System HgCl–HgBr bekommt man durch Reiben eine deutliche Mischkristallbildung. Der Effekt ist jedoch nicht so ausgeprägt wie im Falle von KCl–KBr.

4. Wenn eine $HgNO_3$-Lösung mit einer gemischten Lösung von KCl und KBr gefällt wird, bilden sich homogene Mischkristalle von HgCl–HgBr von der durch die Mischlösung bestimmten Zusammensetzung. Die Atomsubstitution ist regellos. Es ist keine Spur von Obergitter bemerkbar.

5. Die Dimensionsänderungen der Mischkristalle HgCl–HgBr zeigen geringe Abweichungen vom Additivitätsgesetz. Ob diese Abweichungen reell sind, müssen weitere Versuche entscheiden.

Oslo, Physikalisches Institut.

Die Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie [1]).

Von **Günther Carlo** in Göttingen.

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Es wird die genaue Bestimmung der Wellenlänge der von Mc Lennan und Shrum gefundenen grünen Sauerstofflinie beschrieben. Für die Wellenlänge ergibt sich $\lambda = 5577{,}348 \pm 0{,}005$ Å. Dieser Wert ist identisch mit der von Babcock gemessenen Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie, die somit endgültig dem neutralen Sauerstoffatom zuzuordnen ist.

Das Nordlicht ist in zahlreichen Arbeiten von den verschiedensten Seiten untersucht worden. Denn die Aufklärung dieser Erscheinung verspricht über die Natur und den Zustand der oberen Schichten der Atmosphäre weitgehende Aufschlüsse zu geben. Besonders oft ist das Spektrum des Nordlichts untersucht worden, da es über die Zusammensetzung und über den physikalischen Zustand der oberen Atmosphäre uns Aufschluß geben kann. Durch diese Untersuchungen ist bislang sichergestellt, daß Stickstoff ein wesentlicher Bestandteil dieser Luftschichten, in denen das Nordlicht erscheint, sein muß, denn es lassen sich im blauen und violetten Teil zahlreiche Banden mit Banden des Stickstoffmoleküls und Molekülions identifizieren. Außer diesen schon identifizierten Linien bzw. Banden treten [2]) im Nordlicht noch eine große Anzahl weiterer Linien auf, deren Zuordnung bislang Schwierigkeiten macht. Insbesondere trifft dies für die grüne Linie bei 5577,35 Å zu, die bis vor kurzem keinem bekannten Element bzw. keinem bekannten Atomzustand zugeordnet werden konnte. Dabei ist diese Linie von besonderem Interesse, da sie, außer im Nordlicht, auch am Nachthimmel aller Erdzonen ständig auftritt, auch ohne daß neben ihr andere Linien sichtbar werden [3]). Diese Tatsache ermöglichte es Babcock [4]) im Jahre 1923 auf interferometrischem Wege eine genaue Wellenlängenmessung dieser Linie durch-

---

[1]) Vorgetragen auf der Gauvereinssitzung d. Deutsch. Phys. Gesellschaft in Hamburg am 6. Februar 1927.

[2]) L. Vegard, s. z. B. den zusammenfassenden Artikel in Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. 6.

[3]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 367, 1922; **103**, 45, 1923.

[4]) H. D. Babcock, Astrophys. Journ. **57**, 209, 1923.

zuführen. Er fand als Wellenlänge 5577,350 ± 0,005 Å. Gleichzeitig versuchte Vegard[1]), diese Linie als eine Fluoreszenzlinie des festen Stickstoffs auf Grund eigener Versuche zu deuten. Im Anschluß hieran wurde von Atkinson[2]) und dem Verfasser[3]) unabhängig die Vermutung geäußert, daß die grüne Linie als eine Nullinie des negativen Bandenspektrums vom Sauerstoff gedeutet werden könnte. Diese Hypothese erscheint jedoch unhaltbar, nachdem Aufnahmen der negativen Sauerstoffbanden, die der Verfasser im hiesigen Institut mit großer Dispersion herstellte, von Holland[4]) ausgemessen und von Frerichs[5]) geordnet worden sind. Inzwischen gelang es McLennan und Shrum[6]) eine grüne Linie bei 5577,35 Å in einem Gemisch von Sauerstoff und Helium zu erhalten, die zweifellos dem Sauerstoffatom zuzuschreiben ist. McLennan und seine Mitarbeiter[7]) konnten weiterhin zeigen, daß diese Linie in einem Gemisch von Argon und Sauerstoff verstärkt relativ zu den übrigen Sauerstofflinien auftritt, immerhin erscheinen die Sauerstofftripletts bei 6158 und 6456 Å noch mit größerer Intensität als diese grüne Linie. Um mit Sicherheit sagen zu können, daß die grüne Linie des Sauerstoffs mit der des Nordlichts identisch ist, scheint einmal die Feststellung erforderlich, daß die Wellenlänge der Sauerstofflinie mit der Babcockschen Messung innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Die von McLennan bislang angegebene Meßgenauigkeit von 0,15 Å läßt immerhin eine, wenn auch geringe, Wellenlängendifferenz möglich erscheinen. Weiterhin muß versucht werden, die grüne Linie in das Serienschema des Sauerstoffatomspektrum einzuordnen, um zu verstehen, wie es möglich ist, daß diese Linie, wenigstens am Nachthimmel, völlig isoliert ohne weitere Sauerstofflinien auftreten kann. Es wurde daher zunächst eine genaue Messung der Wellenlänge der grünen Sauerstofflinie durchgeführt. Geeignete interferometrische Hilfsmittel standen nicht zur Verfügung. Es blieb somit nur das große $6^1/_2$ m Konkavgitter des Instituts. Um mit diesem Instrument jedoch innerhalb erträglicher Zeiten zur Messung geeignete Aufnahmen zu erhalten, mußte zunächst das von McLennan angegebene Entladungsrohr zweckmäßig umkonstruiert

---

[1]) Siehe Anm. 2, S. 15.
[2]) R. d' E. Atkinson, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 429, 1924.
[3]) G. Cario, Naturw. **12**, 618, 1924.
[4]) F. Holland, ZS. f. wissensch. Phot. **23**, 342, 1925.
[5]) J. Frerichs, ZS. f. Phys. **35**, 683, 1926.
[6]) J. C. McLennan u. G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 501, 1925.
[7]) J. C. McLennan, J. H. McLeod u. N. C. McQuarrie, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 1, 1927.

werden, zumal flüssige Luft nur selten und dann in beschränkter Menge zur Verfügung stand. Nach einigen Vorversuchen wurde schließlich die im folgenden beschriebene Anordnung mit gutem Erfolg benutzt. Ein etwa 80 cm langes Glasrohr von etwa 20 mm innerer Weite wurde an den Enden durch aufgekittete Quarzfenster abgeschlossen. Die Elektroden aus vakuumgeschmolzenem Aluminium befanden sich in seitlich angeschmolzenen Glasrohren. Ihre Form ähnelt im Prinzip der von Hopfield[1]) zur Untersuchung des ultravioletten Sauerstoffspektrum angegebenen Form, die eine bequeme Wasserkühlung der Elektroden ermöglicht. Außerdem wurde die gesamte Anordnung ständig mit Hilfe eines Ventilators gekühlt, so daß das Entladungsrohr in der angegebenen Form mit Stromstärken von etwa 400 Milliamp. dauernd betrieben werden konnte. Um das Entladungsrohr zu reinigen, sowie das zum Versuch nötige Edelgas von auftretenden Verunreinigungen zu befreien, wurde das Gas bzw. Gasgemisch in der Mitte des Entladungsrohres ständig durch eine Quecksilberdampfstrahlpumpe abgesaugt und nach Durchströmen eines Absorptionsrohres mit Kaliumhydroxyd und eines Ausfriergefäßes zur Entfernung des Quecksilberdampfes an den beiden Elektroden dem Entladungsrohr wieder zugeführt. Auf diese Weise war es möglich, ohne das Entladungsrohr nach der Herstellung zu reinigen, schon nach etwa viertel- bis halbstündigem Betrieb ein vollkommen reines Edelgasspektrum zu erhalten. Bei Zumischung entsprechender Sauerstoffmengen genügte die Lichtstärke des Entladungsrohres, um im Laufe von zwei bis fünf Stunden die grüne Sauerstofflinie in ausreichender Intensität in erster Ordnung zu erhalten.

Als Bezugssystem für die Wellenlängenmessung erwies sich das Eisenbogenspektrum als wenig geeignet. Denn bei der „end on"-Beobachtung besteht immer als prinzipielles Bedenken die Möglichkeit einer ungleichmäßigen Beleuchtung des Gitters auch bei sorgfältigster Justierung, so daß bei der Messung der Linien in bezug auf Eisenlinien, die von einer punktförmigen Lichtquelle ausgehen, Verschiebungen auftreten können. Die ersten Versuche zeigten auch sehr bald, daß es für die hier erwünschte Genauigkeit nicht zulässig war, den Eisenlichtbogen mit dem Entladungsrohr zu kombinieren. Ferner ist es nicht angebracht, das Eisenspektrum, das heller war als das Argon-Sauerstoffspektrum, in mehreren kürzeren Zeitabschnitten während der Belichtung des Argon-Sauerstoffspektrums zu überlagern, da immerhin äußerst geringe Störungen durch

[1]) J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. 59, 114, 1924.

für eine Reihe der stärksten Linien berechnet. Aus dem Mittelwert sind dann a und c berechnet. Die Aufnahmen sind mit der K-Strahlung von Eisen gemacht.

Für die K-Linie haben wir $\lambda = 1{,}932$ Å.

Die gefundenen Zahlen sind in der Tabelle (S. 11) zusammengestellt.

Wir sehen, daß sowohl a als auch c sich bei Mischkristallbildung annähernd nach demselben Gesetz ändern.

Wäre das Additivitätsgesetz streng erfüllt, so sollten die beiden Werte von Δa und Δc gleich groß sein. Ob die geringe Abweichung reell ist, läßt sich aus den bis jetzt angestellten Messungen nicht entscheiden. Eine genaue Bestimmung der Variation von a und c mit der Zusammensetzung wird jetzt im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

Zusammenfassung.

1. Versuche über die früher entdeckte Bildung von Mischkristallen durch Kontakt fester Phasen sind unter sorgfältiger Vermeidung von Wasserdampf für das System KCl–KBr wiederholt worden, und zwar mit demselben Resultat wie früher. Man bekommt Mischkristalle in allen Mischungsverhältnissen. Kristallgitter in Kontakt können also Atome vertauschen.

2. Für das Metallsystem Au–Cu bekamen wir durch Reiben und Hämmern während einiger Stunden keine deutliche Mischkristallbildung wie im Falle von KCl–KBr. Eine kleine Vergrößerung des Cu-Gitters deutet darauf, daß das Kupfergitter einige Goldatome aufgenommen hat.

3. Für das System HgCl–HgBr bekommt man durch Reiben eine deutliche Mischkristallbildung. Der Effekt ist jedoch nicht so ausgeprägt wie im Falle von KCl–KBr.

4. Wenn eine $HgNO_3$-Lösung mit einer gemischten Lösung von KCl und KBr gefällt wird, bilden sich homogene Mischkristalle von HgCl–HgBr von der durch die Mischlösung bestimmten Zusammensetzung. Die Atomsubstitution ist regellos. Es ist keine Spur von Obergitter bemerkbar.

5. Die Dimensionsänderungen der Mischkristalle HgCl–HgBr zeigen geringe Abweichungen vom Additivitätsgesetz. Ob diese Abweichungen reell sind, müssen weitere Versuche entscheiden.

Oslo, Physikalisches Institut.

Die Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie [1]).

Von **Günther Cario** in Göttingen.

(Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Es wird die genaue Bestimmung der Wellenlänge der von Mc Lennan und Shrum gefundenen grünen Sauerstofflinie beschrieben. Für die Wellenlänge ergibt sich $\lambda = 5577{,}348 \pm 0{,}005$ Å. Dieser Wert ist identisch mit der von Babcock gemessenen Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie, die somit endgültig dem neutralen Sauerstoffatom zuzuordnen ist.

Das Nordlicht ist in zahlreichen Arbeiten von den verschiedensten Seiten untersucht worden. Denn die Aufklärung dieser Erscheinung verspricht über die Natur und den Zustand der oberen Schichten der Atmosphäre weitgehende Aufschlüsse zu geben. Besonders oft ist das Spektrum des Nordlichts untersucht worden, da es über die Zusammensetzung und über den physikalischen Zustand der oberen Atmosphäre uns Aufschluß geben kann. Durch diese Untersuchungen ist bislang sichergestellt, daß Stickstoff ein wesentlicher Bestandteil dieser Luftschichten, in denen das Nordlicht erscheint, sein muß, denn es lassen sich im blauen und violetten Teil zahlreiche Banden mit Banden des Stickstoffmoleküls und Molekülions identifizieren. Außer diesen schon identifizierten Linien bzw. Banden treten [2]) im Nordlicht noch eine große Anzahl weiterer Linien auf, deren Zuordnung bislang Schwierigkeiten macht. Insbesondere trifft dies für die grüne Linie bei 5577,35 Å zu, die bis vor kurzem keinem bekannten Element bzw. keinem bekannten Atomzustand zugeordnet werden konnte. Dabei ist diese Linie von besonderem Interesse, da sie, außer im Nordlicht, auch am Nachthimmel aller Erdzonen ständig auftritt, auch ohne daß neben ihr andere Linien sichtbar werden [3]). Diese Tatsache ermöglichte es Babcock [4]) im Jahre 1923 auf interferometrischem Wege eine genaue Wellenlängenmessung dieser Linie durch-

---

[1]) Vorgetragen auf der Gauvereinssitzung d. Deutsch. Phys. Gesellschaft in Hamburg am 6. Februar 1927.

[2]) L. Vegard, s. z. B. den zusammenfassenden Artikel in Marx, Handbuch der Radiologie, Bd. 6.

[3]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 367, 1922; **103**, 45, 1923.

[4]) H. D. Babcock, Astrophys. Journ. **57**, 209, 1923.

zuführen. Er fand als Wellenlänge 5577,350 ± 0,005 Å. Gleichzeitig versuchte Vegard [1]), diese Linie als eine Fluoreszenzlinie des festen Stickstoffs auf Grund eigener Versuche zu deuten. Im Anschluß hieran wurde von Atkinson [2]) und dem Verfasser [3]) unabhängig die Vermutung geäußert, daß die grüne Linie als eine Nullinie des negativen Bandenspektrums vom Sauerstoff gedeutet werden könnte. Diese Hypothese erscheint jedoch unhaltbar, nachdem Aufnahmen der negativen Sauerstoffbanden, die der Verfasser im hiesigen Institut mit großer Dispersion herstellte, von Holland [4]) ausgemessen und von Frerichs [5]) geordnet worden sind. Inzwischen gelang es McLennan und Shrum [6]) eine grüne Linie bei 5577,35 Å in einem Gemisch von Sauerstoff und Helium zu erhalten, die zweifellos dem Sauerstoffatom zuzuschreiben ist. McLennan und seine Mitarbeiter [7]) konnten weiterhin zeigen, daß diese Linie in einem Gemisch von Argon und Sauerstoff verstärkt relativ zu den übrigen Sauerstofflinien auftritt, immerhin erscheinen die Sauerstofftripletts bei 6158 und 6456 Å noch mit größerer Intensität als diese grüne Linie. Um mit Sicherheit sagen zu können, daß die grüne Linie des Sauerstoffs mit der des Nordlichts identisch ist, scheint einmal die Feststellung erforderlich, daß die Wellenlänge der Sauerstofflinie mit der Babcockschen Messung innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Die von McLennan bislang angegebene Meßgenauigkeit von 0,15 Å läßt immerhin eine, wenn auch geringe, Wellenlängendifferenz möglich erscheinen. Weiterhin muß versucht werden, die grüne Linie in das Serienschema des Sauerstoffatomspektrum einzuordnen, um zu verstehen, wie es möglich ist, daß diese Linie, wenigstens am Nachthimmel, völlig isoliert ohne weitere Sauerstofflinien auftreten kann. Es wurde daher zunächst eine genaue Messung der Wellenlänge der grünen Sauerstofflinie durchgeführt. Geeignete interferometrische Hilfsmittel standen nicht zur Verfügung. Es blieb somit nur das große $6^1/_2$ m Konkavgitter des Instituts. Um mit diesem Instrument jedoch innerhalb erträglicher Zeiten zur Messung geeignete Aufnahmen zu erhalten, mußte zunächst das von McLennan angegebene Entladungsrohr zweckmäßig umkonstruiert

---

[1]) Siehe Anm. 2, S. 15.
[2]) R. d' E. Atkinson, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 429, 1924.
[3]) G. Cario, Naturw. **12**, 618, 1924.
[4]) F. Holland, ZS. f. wissensch. Phot. **23**, 342, 1925.
[5]) J. Frerichs, ZS. f. Phys. **35**, 683, 1926.
[6]) J. C. McLennan u. G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 501, 1925.
[7]) J. C. McLennan, J. H. McLeod u. N. C. McQuarrie, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 1, 1927.

werden, zumal flüssige Luft nur selten und dann in beschränkter Menge zur Verfügung stand. Nach einigen Vorversuchen wurde schließlich die im folgenden beschriebene Anordnung mit gutem Erfolg benutzt. Ein etwa 80 cm langes Glasrohr von etwa 20 mm innerer Weite wurde an den Enden durch aufgekittete Quarzfenster abgeschlossen. Die Elektroden aus vakuumgeschmolzenem Aluminium befanden sich in seitlich angeschmolzenen Glasrohren. Ihre Form ähnelt im Prinzip der von Hopfield[1]) zur Untersuchung des ultravioletten Sauerstoffspektrum angegebenen Form, die eine bequeme Wasserkühlung der Elektroden ermöglicht. Außerdem wurde die gesamte Anordnung ständig mit Hilfe eines Ventilators gekühlt, so daß das Entladungsrohr in der angegebenen Form mit Stromstärken von etwa 400 Milliamp. dauernd betrieben werden konnte. Um das Entladungsrohr zu reinigen, sowie das zum Versuch nötige Edelgas von auftretenden Verunreinigungen zu befreien, wurde das Gas bzw. Gasgemisch in der Mitte des Entladungsrohres ständig durch eine Quecksilberdampfstrahlpumpe abgesaugt und nach Durchströmen eines Absorptionsrohres mit Kaliumhydroxyd und eines Ausfriergefäßes zur Entfernung des Quecksilberdampfes an den beiden Elektroden dem Entladungsrohr wieder zugeführt. Auf diese Weise war es möglich, ohne das Entladungsrohr nach der Herstellung zu reinigen, schon nach etwa viertel- bis halbstündigem Betrieb ein vollkommen reines Edelgasspektrum zu erhalten. Bei Zumischung entsprechender Sauerstoffmengen genügte die Lichtstärke des Entladungsrohres, um im Laufe von zwei bis fünf Stunden die grüne Sauerstofflinie in ausreichender Intensität in erster Ordnung zu erhalten.

Als Bezugssystem für die Wellenlängenmessung erwies sich das Eisenbogenspektrum als wenig geeignet. Denn bei der „end on"-Beobachtung besteht immer als prinzipielles Bedenken die Möglichkeit einer ungleichmäßigen Beleuchtung des Gitters auch bei sorgfältigster Justierung, so daß bei der Messung der Linien in bezug auf Eisenlinien, die von einer punktförmigen Lichtquelle ausgehen, Verschiebungen auftreten können. Die ersten Versuche zeigten auch sehr bald, daß es für die hier erwünschte Genauigkeit nicht zulässig war, den Eisenlichtbogen mit dem Entladungsrohr zu kombinieren. Ferner ist es nicht angebracht, das Eisenspektrum, das heller war als das Argon-Sauerstoffspektrum, in mehreren kürzeren Zeitabschnitten während der Belichtung des Argon-Sauerstoffspektrums zu überlagern, da immerhin äußerst geringe Störungen durch

[1]) J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. 59, 114, 1924.

Gebäudeerschütterung und langsame Temperaturänderungen nicht absolut auszuschließen sind, auch wenn die erhaltenen Spektrallinien scheinbar einwandfrei zu sein scheinen. Da die Aufnahmen in unmittelbarer Nähe der Gitternormalen gemacht wurden, so fiel das Licht praktisch senkrecht auf die Platte. Es konnte also eine symmetrische Intensitätsverteilung der Linien erwartet werden und damit eine konstante Lage des Linienschwerpunkts unabhängig von der Plattenschwächung. Denn bei einer Dispersion von etwa 2 Å pro Millimeter bedingt die erwünschte Genauigkeit von 0,005 Å eine Bestimmung des Linienschwerpunkts auf $^1/_{400}$ mm. Es ist klar, daß Verschiebungen dieser Größenordnung sich nicht sofort als Asymmetrie oder Unschärfe der beobachteten Linie erkennen lassen. Wenn also eine derartige Genauigkeit erreicht werden sollte, so blieb nur die Möglichkeit, das Vergleichsspektrum gleichzeitig möglichst mit derselben Lichtquelle zu belichten. Es wurde also eine Serie von Aufnahmen hergestellt, bei der das Gasgemisch im Entladungsrohr so einreguliert war, daß die grüne Sauerstofflinie und die benachbarte Argonlinie möglichst in gleicher Intensität auftraten. Um nun diese Argonlinien als Normalen benutzen zu können, mußten durch eine weitere Reihe von Aufnahmen mit einem Neon-Argon-Gemisch diese Linien an geeignete Neon-Linien angeschlossen werden. Weiterhin mußte gezeigt werden, daß unter diesen Bedingungen die Bedenken gegen „end on"-Beobachtung haltlos waren. Durch Aufnahmen mit einem Endladungsrohr, das senkrecht zur Beobachtungsrichtung und senkrecht zum Spalt angeordnet war, wurde gezeigt, daß sich für die Argonlinien im Anschluß an Neon genau die gleichen Werte ergaben. Sämtliche Aufnahmen wurden mit einer Spaltbreite von 0,075 mm und Spalthöhe von 6 mm in erster Ordnung und in unmittelbarer Nähe der Gitternormalen am großen Rowlandschen Konkavgitter hergestellt. Das Entladungsrohr wurde mit hochgespanntem Gleichstrom von ungefähr 350 Milliamp. Stärke betrieben. Außerdem wurde während der Belichtung stets darauf geachtet, daß die relative Intensität der grünen Sauerstofflinie und der Argonlinien konstant bleibt. Weiter werden in den dem Gitterraum benachbarten Räumen alle Maschinen stillgesetzt, um jede störende Erschütterung zu vermeiden.

Als Plattenmaterial wurden Color-Antihalo-Platten benutzt, die besonders hohe Gelbgrünempfindlichkeit zeigten. Die Ausmessung der Platten wurde auf einem Zeissschen Komparator ausgeführt, in der Weise, daß jede Platte zweimal vollständig unabhängig voneinander durchgemessen wurde. Die Fehler der Komparatorskale waren in dem benutzten Gebiet so klein, daß eine Korrektur der Messungen nicht er-

forderlich war. Bei der ganzen Anordnung der Messungen wurde von vornherein darauf gesehen, daß Ausgleichungen und Korrektionen vermieden wurden. Es kam also darauf an, für Argon und Neon mindestens eine wohldefinierte Wellenlänge in der Nähe der grünen Sauerstofflinie zu haben, an die diese angeschlossen werden konnte. Hierzu ist natürlich die möglichst genaue Kenntnis der Dispersion nötig, die leicht durch Hinzunahme einer zweiten bekannten Linie auf jeder Platte bestimmt werden konnte. Die Wellenlänge dieser zweiten Linie braucht umso weniger genau bekannt zu sein, je weiter sie von der zu messenden Linie entfernt ist. Es ließ sich also so erreichen, daß der Wert der Wellenlänge fast ausschließlich von der Genauigkeit der benachbarten Argon- bzw. Neonlinien abhängt. Als Neonnormalen dienten folgende Linien, die von Paschen[1]) gemessen wurden. (Die unterstrichenen Wellenlängen sind nach dem oben Gesagten wesentlich für die Beurteilung der erreichten Genauigkeit.)

Neonnormalen in Ångström-Einheiten:

5562,768 5656,656 5662,553

An obigen Neonnormalen angeschlossene Argonnormalen:

5558,706 ± 0,002 5572,550 ± 0,002 5606,748 5650,712

Im Anschluß hieran ergibt sich für die Wellenlänge der grünen Sauerstofflinie:

Platten-Nr.	λ	Abweichung vom Mittelwert	Argonnormalen
2703	5577,345	+ 3,5	
	5577,348	+ 0,5	
2702	5577,349	− 0,5	5572,550
	5577,346	+ 2,5	5650,712
2706	5577,348	+ 0,5	
	5577,351	− 2,5	
2704	5577,349	− 0,5	5558,706
	5577,352	− 3,5	5606,748

Mittelwert: $\lambda = 5577{,}3485 \pm 0{,}00175$ Å.

Der angegebene mittlere Fehler stellt selbstverständlich nur ein Maß für die innere Genauigkeit der Messungen dar. Zur Beurteilung des wirklichen Fehlers muß man den Fehler der Argonnormalen und der

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919.

benutzten Neonlinien mit berücksichtigen. Für letztere ist der Fehler in der Arbeit von Paschen nicht angegeben, jedoch darf man ihn, da diese Werte mit interferometrischen Messungen von Meissner[1]) auf Grund des Serienschemas des Neons kombiniert sind, als sicher sehr gering annehmen. Die Wellenlänge der grünen Sauerstofflinie würde demnach auf **5577,348 ± 0,005 Å** anzusetzen sein. Mit dem von Babcock angegebenen Wert 5577,350 ± 0,005 Å stimmt dieser Wert auf 0,002 Å, also innerhalb der Fehlergrenzen überein. Nimmt man, da die in der Babcockschen Arbeit angegebenen Wellenlängen, die mit Gewicht 1 bewertet sind, ziemlich stark streuen, nur die mit höheren Gewichten bewerteten Wellenlängen zur Mittelbildung, so verschiebt sich die Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie auf 5577,347 Å. Es zeigt sich also, daß auf jeden Fall die Übereinstimmung innerhalb der Meßfehler gewahrt bleibt. Eine weitere Bestätigung, daß die hier am Konkavgitter erzielte Genauigkeit tatsächlich so gut ist, erhielten wir nach Abschluß der Arbeit aus neuen interferometrischen Messungen von Argonlinien durch Meissner[2]).

Zum Vergleich sind im folgenden die in Frage kommenden Argonlinien zusammengestellt. Bis auf eine Linie liegen die Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze, die von Meissner auf etwa 0,005 Å angegeben wird:

	5558,706	5572,550	5606,748	5650,712
nach Meissner:	5558,709	5572,546	5606,738	5650,708

Werden diese Werte als Normale zur Bestimmung der Wellenlänge der Sauerstofflinie angenommen, so ergibt sich 5577,345 Å. Die Differenz gegen die Nordlichtlinie liegt also auch für diese Berechnungsmethode noch innerhalb der Meßgenauigkeit.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, die Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie bzw. der grünen Linie des Nachthimmels stimmt mit weitgehender Genauigkeit, d. h. auf wenige Tausendstel Ångström-Einheiten genau mit der von McLennan und seinen Mitarbeitern gefundenen Sauerstofflinie überein. Wir haben also die grüne Nordlichtlinie dem Sauerstoff zuzuschreiben. Erwünscht ist es natürlich auch im Laboratoriumsversuch diese Linie als einzige Linie des Sauerstoffs anzuregen, um verständlich zu machen, weshalb sie in den oberen Schichten der Atmosphäre überwiegend oder allein auftreten kann. Versuche, die in

---

[1]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **51**, 115, 1916; **58**, 333, 1919.
[2]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1927.

dieser Richtung unternommen wurden, sind noch nicht zum Abschluß gekommen. Jedoch gelingt es, wie zum Teil schon aus den Untersuchungen von McLennan und seinen Mitarbeitern hervorgeht, durch Zusatz von Argon die grünen Linien fast als hellste Linien im gesamten Spektrum erscheinen zu lassen. Diese Versuche sowie weitere mit Krypton und anderen Gasen ausgeführte, lassen es bisher als wahrscheinlich erscheinen, daß es sich um eine Sauerstoffatomlinie niedriger Ausgangsspannung und kleiner Übergangswahrscheinlichkeit handelt. Über die entsprechenden Versuche soll bald berichtet werden.

Göttingen, II. Physikal. Institut.

Eine neue Lichtquelle zur Anregung von Resonanzspektren [1]).

Von **G. Cario** und **W. Lochte-Holtgreven** in Göttingen.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Februar 1927.)

Es wird eine neue Lichtquelle beschrieben zur Anregung von Resonanzfluoreszenz, die große Flächenhelligkeit mit hoher Lebensdauer und guter Konstanz der wirksamen Strahlung vereinigt. Für Natrium und Thallium ist diese neue Lampenform mit Erfolg erprobt und es erscheint möglich, für beliebige Metalldämpfe gleich wirksame Lichtquellen nach dem Prinzip dieser Lampen herzustellen.

Die Resonanzfluoreszenz einatomiger Metalldämpfe ist am weitgehendsten untersucht für Quecksilber und Natriumdampf. Zweifellos ist ein wesentlicher Grund, daß gerade diese beiden Metalldämpfe zur Untersuchung gewählt sind, der, daß sie besonders günstige experimentelle Bedingungen bieten. Abgesehen davon, daß für beide Metalle die Resonanzstrahlung in leicht beobachtbaren Spektralgebieten liegt, lassen sich die zur Resonanzfluoreszenz nötigen Dampfdrucke leicht in Quarzglas- oder Glasgefäßen herstellen, ohne daß die Gefäßwandungen irgendwie angegriffen werden. Größere Schwierigkeiten macht meist die Herstellung einer zur Anregung brauchbaren Lichtquelle. Für Anregung der Quecksilberresonanzfluoreszenz ist eine gewöhnliche Quecksilberbogenlampe aus Quarzglas ziemlich brauchbar, wenn man sie mit möglichst niedriger Spannung brennt und gleichzeitig noch mit Wasser oder Luft kühlt, um den Dampfdruck in der Lampe möglichst niedrig zu halten. Eine wesentliche Steigerung der Ausbeute an wirksamer Strahlung läßt sich dann noch erzielen, wenn man mit Hilfe eines Magnetfeldes den Bogen an die Rohrwandung drückt, und so die Selbstumkehr nach Möglichkeit herabsetzt. Für Natrium lassen sich ähnliche Lampen konstruieren, wie die von Strutt und Newman [2]) angegebenen Ausführungsformen zeigen. Versucht man jedoch bei diesen Lampen große wirksame Intensität zu erzielen, so wird damit leider die Lebensdauer der Lampen sehr erheblich herabgesetzt. Etwas günstiger scheinen uns die von Ladenburg und Ellet [3])

[1]) Vorgetragen auf der Gauvereinssitzung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Hamburg am 5. Februar.

[2]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (A) **96**, 272, 1919; F. H. Newman, Phil. Mag. **44**, 944, 1922.

[3]) R. Ladenburg, ZS. f. Phys. **28**, 51, 1924; A. Ellet, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 427, 1925.

angegebenen Formen zu sein, die mit relativ niedrigen Natriumdampfdrucken und einem zugesetzten Gas wie Wasserstoff oder Edelgas arbeiten. Sie zeigen außerdem den Vorzug einer größeren Konstanz, da sie mit hochgespannter Entladung arbeiten. Für Versuche, die der eine von uns zurzeit ausführt, erwies es sich als notwendig, die wirksame Flächenhelligkeit der anregenden Lampe noch erheblich zu steigern bei Erhaltung einer langen Lebensdauer. Wood und Dunoyer[1]) haben früher für manche Versuche mit Erfolg Gebläseflammen, denen Natrium in irgend einer Form zugeführt wird, angewandt. Für längere Versuchsreihen dürften diese aber kaum geeignet sein, falls nicht für gute Ventilation und gute Konstanz besonders gesorgt werden kann. Wir versuchten zunächst

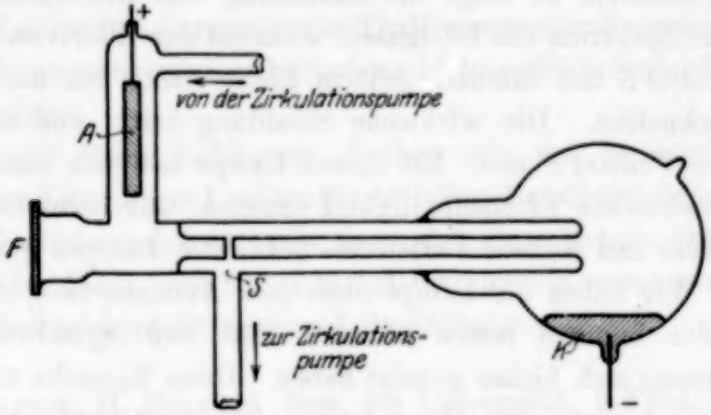


Fig. 1.

widerstandsfähigere Gläser zu finden. Es zeigte sich, daß sie neben dem von uns meist verwandten Pyrexglas praktisch gleichwertig, jedenfalls nicht besser waren.

Gut waren: Jenaer 59^{III}, 2877^{III}, 1006^{III},
Suprax, Pyrex, Resista, Gundelach.
Brauchbar waren: Jenaer 1565, 1016, 16^{III}.
Mechanisch angegriffen: Jenaer 1447, 1479, 1646, 2814, O 103.

Wir konstruierten daher eine neue Lampe, die uns gegenüber den bisherigen Formen wesentliche Vorteile zu bieten scheint. Im Längsschnitt ist diese Lampe in Fig. 1 dargestellt. Die ganze Lampe ist aus Pyrex angefertigt, die Einschmelzungen bestehen aus Wolframdraht. Die Lampe wird mit hochgespanntem Gleichstrom gebrannt, die Anode *A* besteht aus Eisen, die Kathode *K* aus gereinigtem Natrium. Zum Betrieb wird die Lampe mit Argon gefüllt, welches dicht über der Anode ein-

[1]) R. W. Wood und L. Dunoyer, Phil. Mag. (6) **27**, 1018, 1914.

strömt und durch den Schlitz S des Entladungsrohres zur Zirkulationspumpe abgesaugt wird und von dieser wieder zur Anode A zurückströmt. Der Spannungsabfall über der Lampe beträgt etwa 400 Volt bei etwa 100 Milliampere und 5 bis 20 mm Argondruck. Die Kugel mit Natrium als Kathode wird außerdem auf etwa 150 bis 200° geheizt. Dabei muß dafür gesorgt werden, daß das Natrium möglichst rein ist und daß auch von der Zirkulationspumpe nicht zuviel Quecksilberdampf zum Entladungsrohr gespült wird. Durch Vorschalten eines Absorptionsrohres mit Natriumspiegel [1]) oder Ausfrieren ist dies leicht zu erreichen. Andernfalls ist eine stärkere Heizung erforderlich, die eventuell die Lebensdauer der Lampe vermindern kann. Zündet man die Lampe und läßt gleichzeitig das Gas zirkulieren, so zeigt die Entladung von der Anode A bis zum Schlitz S das Spektrum des Edelgases, während das Rohr von der Kathode bis zum Schlitz S mit intensiv gelbem Licht erfüllt ist, das scharf beim Schlitz abschneidet. Die wirksame Strahlung tritt „end on" aus dem aufgekitteten Fenster F aus. Mit dieser Lampe ließ sich ohne Schwierigkeit die gewünschte Flächenhelligkeit erzielen, außerdem ist die Lampe an Lebensdauer und Konstanz allen uns bekannten Lampen ganz bedeutend überlegen. Wir haben die Lampe ohne jede Aufsicht viele Stunden lang hintereinander brennen lassen können, ohne daß irgendwelche Spuren einer Abnutzung sich bisher gezeigt haben. Diese Tatsache und die große Ausbeute an wirksamer Strahlung lassen sich leicht verstehen, wenn man bedenkt, daß die „end on" Beobachtung Anwendungen relativ niedriger Dampfdichten ermöglicht. Ferner dient das innere Rohr der Lampe ausschließlich zur Einengung der Entladung und hat nicht den äußeren Luftdruck auszuhalten. Es kann also stärker beansprucht werden, zumal ja bei dieser Form der Lampe eine Bräunung bzw. ein Undurchsichtigwerden des Glases nicht stört. Besonders wesentlich scheint uns aber die Einschaltung eines „Gasfensters", um einen selbstumkehrfreien Austritt der Strahlung aus der Lampe zu ermöglichen. Von K bis S sind Natriumatome zahlreich vorhanden und werden gleichmäßig häufig angeregt, so daß dieser Teil kräftige Strahlung der D-Linien emittieren kann. Bei S werden nun alle heraustretenden Natriumatome vom Edelgasstrom aus der Entladungsbahn herausgespült. Die Entladung wird also von S bis A ausschließlich durch das Edelgas aufrecht erhalten, das auf die D-Linienstrahlung natürlich keinerlei absorbierenden Einfluß hat, also wie ein ideales Fenster wirkt. Denn die wenigen Natriumatome, die wirklich ein Stück gegen den Edelgasstrom

[1]) F. E. Pointdexter, Journ. Opt. Soc. Amer. **9**, 629, 1924.

von S aus diffundieren, werden besonders häufig angeregt werden, dank der niedrigeren Anregungsspannung, sie werden also besonders wenig zur Selbstumkehr beitragen können. Im übrigen zeigt der Versuch, daß die Emission beim Schlitz mit einer außerordentlich scharfen Grenze abbricht. Wir glauben mit dieser Form der Lampe eine Lichtquelle gefunden zu haben, die zur Anregung von Natriumfluoreszenz sich als außerordentlich brauchbar erwiesen hat, da sie die Vorzüge großer Flächenhelligkeit mit unbeschränkter Lebensdauer und hoher Konstanz gleichzeitig in sich vereinigt.

Nach den guten Erfolgen mit Natriumresonanz schien es aussichtsreich, diese Form der Lampe auch bei anderen Arbeiten, die im hiesigen Institut mit Resonanzfluoreszenz ausgeführt werden, zu erproben. Herr Gülke hat dieselbe Lampe für Anregung von Thalliumresonanzfluoreszenz benutzt und gleichfalls gegenüber seiner bisherigen Lichtquelle bedeutend günstigere Ausbeute erhalten.

Auf Grund dieser Erfahrung glauben wir, daß es möglich ist, in dieser oder ähnlicher Form Lampen für beliebige Metalldämpfe herzustellen, einerlei ob die Schwierigkeit darin liegt, daß diese Metalle chemisch sehr aktiv sind, oder darin, daß bisher für ultraviolette Resonanzstrahlung das Glas bzw. Quarzglas nicht genügend durchlässig war.

Göttingen, II. Physikal. Inst. der Universität, 2. Febr. 1927.

Über den Energieverlust langsamer Elektronen beim Zusammenstoß mit Molekülen [1]).

Von **Wolfgang Harries** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Februar 1927.)

Es wird die Wahrscheinlichkeit für die Anregung von Schwingungsquanten in Molekülen durch den Stoß langsamer Elektronen untersucht. Elektronen von einer Energie von 5,2 Volt regen im Mittel in Stickstoff bei je 110 Stößen, in Kohlenoxyd bei je 31 Stößen ein Schwingungsquant an.

Einleitung. Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, auf experimentellem Wege Aufschluß zu erlangen über die Größe des Energieverlustes langsamer Elektronen beim Zusammenstoß mit Molekülen unter Bedingungen, bei denen die Energie der Elektronen zur Anregung von Elektronensprüngen nicht ausreicht. Unter diesen Verhältnissen kann von dem stoßenden Elektron auf zweierlei Weise Energie an das Molekül abgegeben werden: Erstens wird auf das Molekül Translationsenergie übertragen, entsprechend den Gesetzen für den elastischen Stoß zweier Kugeln, und zweitens kann durch das stoßende Elektron dem Molekül innere Energie durch Anregung von Rotations- und Schwingungsquanten zugeführt werden.

Von Interesse ist dabei, ob sich ein wesentlicher Unterschied zwischen homöopolaren und heteropolaren Molekülen ergibt. Ein Analogieschluß zu der Anregung durch Lichtabsorption könnte die Vermutung nahelegen, daß etwa nur polare Moleküle durch den Stoß langsamer Elektronen ihre Schwingungs- und Rotationsenergie ändern können; jedoch ist, wie weiter unten ausgeführt wird, diese Schlußweise nicht berechtigt [2]).

Experimentell ist dies Problem durch Messung der mittleren Größe des Energieverlustes der langsamen Elektronen beim Stoß bereits von verschiedener Seite bearbeitet worden. Da der Energieverlust im allgemeinen zu klein ist, als daß man ihn bei einem einzigen Elementarakt nachweisen könnte, ist man so vorgegangen, daß man ihn aus der Änderung der Energie feststellt, die die Elektronen bei einer großen Zahl von Zusammenstößen erlitten haben. Dies Prinzip wurde auch in der hier gewählten Anordnung beibehalten.

---

[1]) Göttinger Dissertation.

[2]) Man vergleiche hierzu die Ausführungen bei J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, 1926, S. 168 ff.

Franck und Hertz[1]) kamen als erste zu dem Ergebnis, daß im Gegensatz zu den Zusammenstößen von langsamen Elektronen mit Edelgasen (He) solche mit homöopolaren Molekülen, wie H_2 und O_2, teilweise unelastisch verlaufen. Bei der Deutung ihrer Ergebnisse[2]) ziehen sie jedoch bereits die Tatsache in Betracht, daß durch das Auftreten negativer Ionen ihre Ergebnisse beeinflußt sein könnten; negative Ionen würden den Energieverlust als zu groß erscheinen lassen, da diese wegen ihrer großen Masse auch bei elastischen Stößen einen wesentlichen Teil ihrer Translationsenergie verlieren. So erscheint die Tatsache, daß bei homöopolaren Molekülen eine Anregung von Schwingungs- und Rotationsenergie ohne gleichzeitigen Elektronensprung stattfinden kann, durch diese Messungen noch nicht einwandfrei erwiesen. Zudem ließ sich bei den damaligen Untersuchungen der Energieverlust beim einzelnen Stoß nicht berechnen, da man die Zahl der Zusammenstöße nicht kannte.

In neuerer Zeit hat dann Baerwald[3]) den Energieverlust von Elektronen beim Zusammenstoß mit Wasserstoffmolekülen untersucht. Auch er kommt zu dem Ergebnis, daß in H_2 unter den genannten Bedingungen ein unelastischer Stoß mit beträchtlichem Energieverlust erfolgen muß. Jedoch läßt auch seine Anordnung es nicht zu, den mittleren Energieverlust für den einzelnen Stoß zu bestimmen. Außerdem erleiden bei der von Baerwald gewählten experimentellen Anordnung die Elektronen Zusammenstöße bei den verschiedensten Geschwindigkeiten in dem Raum, in dem die Energieverteilung der Elektronen durch Abbremsen bestimmt wird.

Diese Umstände ließen es als wünschenswert erscheinen, das Problem erneut anzufassen, um möglichst weitgehende Aufschlüsse über die Art und Häufigkeit der Energieverluste beim Stoß langsamer Elektronen mit Gasmolekülen zu erhalten.

Experimentelle Anordnung. Das Hauptaugenmerk wurde auf die Wahl der experimentellen Anordnung der Elektronenquelle gerichtet (Fig. 1). Es galt, negative Ionen möglichst zu vermeiden und Elektronen möglichst einheitlicher Geschwindigkeit zu verwenden. Beide Anforderungen schienen am besten erfüllt durch eine Form der Äquipotentialkathode, wie sie zuerst von Hertz[4]) angegeben ist. Der Glüh-

[1]) J. Franck und G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 613, 1913.

[2]) Bei dem damaligen Stand der Theorie wurde allerdings nicht an Anregung von Schwingung und Rotation gedacht, sondern an den Einfluß der Elektronenaffinität.

[3]) H. Baerwald, Ann. d. Phys. **76**, 829, 1925.

[4]) G. Hertz, Phys. ZS. **26**, 868, 1925.

draht, ein blanker Wolframdraht von 0,2 mm Durchmesser und 6 bis 7 mm Länge, brannte isoliert in der axialen Bohrung eines Kupferrohres von 5 mm äußerem und 2 mm innerem Durchmesser. Die beschleunigende Spannung lag zwischen Glühdraht und Kupferrohr. Ein kreisförmiger Schlitz von 0,3 mm ließ dann nur Elektronen von einem kurzen Stück des Glühdrahtes mit einheitlicher Geschwindigkeit [1]) in den eigentlichen Untersuchungsraum treten. Sämtliche Elektronen erlangten so auf weniger als 1 mm Weg ihre volle Geschwindigkeit, die bei den Versuchen einer beschleunigenden Spannung von 2 bis 5 Volt entsprach. Wegen der zylindrischen Anordnung liegt der Hauptanstieg des logarithmischen Potentials in unmittelbarer Nähe des Glühdrahtes. So werden Zusammenstöße sehr langsamer Elektronen mit Molekülen, die, wie man annehmen darf, durch Anlagerung der Elektronen an elektronegative Moleküle zur Bildung von negativen Ionen Anlaß geben könnten, nach Möglichkeit vermieden. Auch erreicht man so den größtmöglichen Schutz vor langsamen Elektronen, die auf Umwegen durch Diffusion zur Meßelektrode gelangen und die Resultate fälschen könnten.

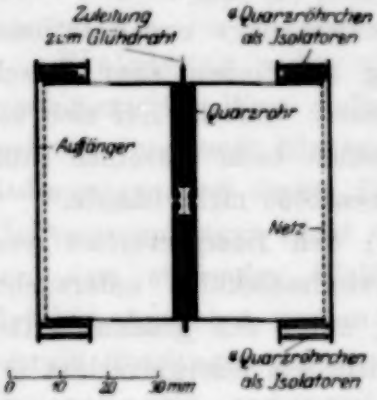


Fig. 1.

Die endgültige Anordnung wurde zylindersymmetrisch gewählt. Das Kupferrohr von 50 mm Länge mit dem Glühdraht war axial angeordnet und oben und unten mit je einer Scheibe aus Kupferblech von 56 mm Durchmesser vernietet. Diese Scheiben trugen an ihrem Rande einen Zylinder aus feinmaschigem Kupfernetz von 57 mm Durchmesser. Das Kupfernetz wurde von einem Zylinder von 60 mm Durchmesser aus Kupferblech umgeben, der von den übrigen Elektroden isoliert war.

Die Elektronen gelangten durch den Schlitz in dem Kupferrohr in das feldfreie Innere des Netzzylinders, diffundierten unter zahlreichen Zusammenstößen mit den Gasmolekülen schließlich durch das Netz hindurch und gelangten zum äußeren Zylinder, der als Auffänger diente. Der Strom der zum Auffänger gelangenden Elektronen wurde in Abhängigkeit von der Gegenspannung zwischen Netz und Auffänger galvanometrisch gemessen.

---

[1]) Von der thermischen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen kann bei diesen Betrachtungen abgesehen werden.

Dem Glühdraht waren parallel geschaltet ein Voltmeter und ein großer Widerstand. Der Heizstrom wurde jeweils so reguliert, daß der Spannungsabfall über dem Glühdraht konstant war; die Mitte des Widerstandes wurde als Nullpunkt für die beschleunigende Spannung gewählt.

Die Apparatur wurde evakuiert mit einem Volmer-Aggregat, der Quecksilberdampf wurde mit flüssiger Luft ausgefroren. Die Elektroden wurden in einer Wasserstoffatmosphäre bei 420° C reduziert; anschließend wurde das Meßgefäß bei der gleichen Temperatur einige Stunden evakuiert.

Die gemessenen Kurven, die die Abhängigkeit des Stromes J von der Gegenspannung V ergaben (VJ-Kurven), wurden so umgerechnet und aufgetragen, daß der Gegenspannung $V = 0$ der Strom $J = 1$ entsprach.

Berechnung der Energie der Elektronen. Aus den experimentell gemessenen VJ-Kurven läßt sich nun die mittlere Energie der Elektronen, welche das Netz vor dem Auffänger passieren, auf Grund der folgenden Überlegungen bestimmen:

Wir behaupten folgendes: Die mittlere Energie der Elektronen ist in starker Annäherung bis auf einen Proportionalitätsfaktor α gegeben durch die Fläche unserer VJ-Kurven. Dieser Proportionalitätsfaktor α hängt ab von den geometrischen Abmessungen der speziellen Apparatur sowie (in geringem Maße) von der freien Weglänge λ der Elektronen, damit also auch vom Druck; α ist jedoch bei gleicher freier Weglänge unabhängig von der Geschwindigkeit v der Elektronen und von der Natur des Gases, durch das wir die Elektronen diffundieren lassen.

Wir erörtern zunächst die strenge Gültigkeit dieser Behauptung unter folgenden einschränkenden Bedingungen:

1. Das verzögernde Feld sei parallel der x-Richtung und der Richtung der Flächennormalen des Auffängers.

2. Während der Verzögerung sollen die Elektronen nur den Einwirkungen des Gegenfeldes unterliegen.

3. Die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeitsrichtung vor dem Eintritt des Elektrons in das verzögernde Feld soll unabhängig von der Geschwindigkeit $v\,(\dot{x}, \dot{y}, \dot{z})$ sein.

Es sei $N(\varphi)\,d\varphi$ die Zahl der Elektronen, für die

$$e \cdot \varphi < \frac{m}{2}\dot{x}^2 < e\,(\varphi + d\varphi)$$

ist, wobei e die Ladung des Elektrons, m seine Masse und φ das Potential des elektrischen Feldes ist, das so normiert sei, daß dem Potential $\varphi = 0$

die Geschwindigkeit $v = 0$ entspricht. Dann ist die Ordinate unserer (φJ)-Kurve gegeben durch:

$$J(\varphi_0) = \frac{\int_{\varphi=\varphi_0}^{\infty} N(\varphi)\, d\varphi}{N_0}, \tag{1}$$

wobei $N_0 = \int_0^{\infty} N(\varphi)\, d\varphi$ ist. Durch diese Normierung sind wir im Einklang mit der oben getroffenen Annahme, daß wir den Strom J bei der Gegenspannung $V = 0$ gleich der Längeneinheit setzen wollen.

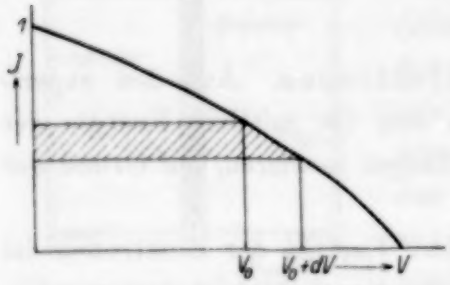


Fig. 2.

Das in der Fig. 2 schraffierte Flächenelement unserer VJ-Kurve ist nun offenbar gegeben durch

$$\frac{N(V_0) \cdot V_0\, dV}{N_0}$$

Der Flächeninhalt der Kurve ist also gegeben durch

$$F = \frac{\int_{V=0}^{\infty} N(V) \cdot V \cdot dV}{N_0};$$

er ist bis auf einen durch das Maßsystem gegebenen Zahlenfaktor gleich dem folgenden Ausdruck:

$$\frac{m}{2}\overline{\dot{x}^2} = e \cdot \frac{\int_{\varphi=0}^{\infty} N(\varphi) \cdot \varphi \cdot d\varphi}{N_0}. \tag{2}$$

F ist gleich dem Werte von $\frac{m}{2}\overline{\dot{x}^2}$, in Volt ausgedrückt, wenn wir die Längeneinheit der Abszissenachse gleich 1 Volt wählen. Aus F ergibt sich die mittlere Energie in Volt $\overline{V}$ zu

$$\overline{V} = \alpha \cdot F, \tag{3}$$

und hierbei ist

$$\alpha = \frac{\overline{\frac{m v^2}{2}}}{\overline{\frac{m \dot{x}^2}{2}}}$$

oder, gemäß Bedingung (3),

$$\alpha = \frac{v_0^2}{\overline{\dot{x}_0^2}},$$

wo $\overline{\dot{x}_0^2}$ das mittlere Quadrat der x-Komponente einer bestimmten Geschwindigkeit v_0 bedeutet.

Kennen wir also das Gesetz, das die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Richtung angibt, so können wir α berechnen. Werden beispielsweise $\dot{y}$ und $\dot{z}$ gleich Null, fliegen alle Elektronen in der x-Richtung, so ist $\alpha = 1$. In diesem Falle haben wir für einen Strahl von Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit v_0 (in Volt ausgedrückt V_0) das folgende Kurvenbild zu erwarten (Fig. 3).

Oder: ist jede Richtung gleich wahrscheinlich, so ergibt sich $\alpha = 3$. In Übereinstimmung damit ergibt die Rechnung [1]) als Bild der VJ-Kurve

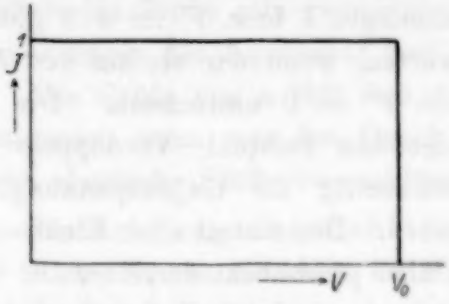


Fig. 3.

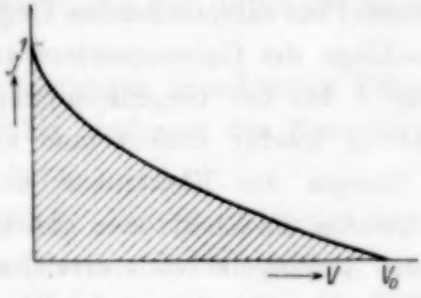


Fig. 4.

für Elektronen gleicher Absolutgeschwindigkeit (v_0, V_0) die folgende Parabel (Fig. 4). Die schraffierte Fläche F ist gleich:

$$F = \frac{1 \cdot V_0}{3}.$$

Kennen wir umgekehrt den Wert von $\frac{m}{2} v^2$, so können wir experimentell den Wert von α bestimmen und damit die Apparatur eichen.

Die Aussage der Gleichung (3), daß der Flächeninhalt der VJ-Kurven der mittleren Energie proportional ist, ist identisch mit der folgenden Forderung: Entspricht einer einheitlichen absoluten Geschwindigkeit V_0 (in Volt gemessen) eine bestimmte VJ-Kurve, so muß einer Geschwindigkeit $a \cdot V_0$ eine Kurve entsprechen, die aus der ersten durch Dilatation in Richtung der Abszissenachse auf das a-fache entsteht.

In den experimentell vorliegenden Fällen sind jene drei oben gemachten Annahmen nicht oder nur angenähert verwirklicht. Daher muß man überlegen, wieweit auch hier noch genähert die Behauptung erfüllt ist, daß die mittlere Energie ($\overline{V}$) der Elektronen durch den Flächeninhalt F der VJ-Kurven gemessen wird:

$$\overline{V} = \alpha \cdot F.$$

[1]) G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268, 1917.

Bei der gewählten experimentellen Anordnung und den verwandten Drucken können wir die vereinfachende Annahme machen, daß für die Elektronen vor dem Durchtritt durch das Netz jede Richtung gleich wahrscheinlich sei. Die Elektronen unterliegen beim Abbremsen zweierlei Einwirkungen, den Kräften des elektrischen Gegenfeldes und den Zusammenstößen, wobei wir nur die Zusammenstöße der Elektronen mit den Gasmolekülen in Betracht zu ziehen brauchen, nicht aber solche der Elektronen untereinander.

Auch bei Berücksichtigung dieser Einwirkungen haben wir für Elektronen der Absolutgeschwindigkeit V_0 bzw. $V_0' = a \cdot V_0$ (in Volt gemessen) bei entsprechenden Gegenspannungen V bzw. $V' = a \cdot V$ gleiche Ausschläge des Galvanometers zu erwarten, wenn wir sie auf den Ausschlag 1 bei der Gegenspannung $V = V' = 0$ umrechnen. Die Begründung hierfür ersieht man aus folgendem Beispiel: Verdoppeln wir die Energie der Elektronen und gleichzeitig die Gegenspannung, so durchlaufen die Elektronen gleiche Bahnen. Der Anteil aller Elektronen, die die Auffangelektrode erreichen, ist also prozentual derselbe.

Unser oben abgeleitetes Ergebnis hängt also nicht davon ab, ob die Äquipotentialflächen des Bremsfeldes in Strenge parallel zum Auffänger sind.

Führt man dieselben Überlegungen für den Einfluß der Zusammenstöße während des Durchlaufens des verzögernden Feldes durch, so ergibt sich, daß sie zwar die Form der VJ-Kurven zu ändern vermögen, daß aber die entsprechenden VJ-Kurven durch Dilatation in Richtung der Abszissenachse ineinander zu überführen sind. Eine Einschränkung erleidet die oben abgeleitete Beziehung nur dann, wenn die freie Weglänge für die verschiedenen beim Abbremsen in Betracht kommenden Geschwindigkeiten sich wesentlich ändert.

Dies Ergebnis stimmt überein mit den von Hertz[1]) abgeleiteten Gesetzen für die Diffusion langsamer Elektronen in Gasen unter dem Einfluß elektrischer Felder. Unter speziellen Annahmen erhält Hertz den folgenden Ausdruck für die Geschwindigkeit u, mit der ein Elektron im Mittel in der Richtung des elektrischen Feldes E wandert, wobei das Feld der x-Richtung parallel angenommen wird:

$$u = \frac{1}{3} \frac{e \cdot E \cdot \lambda}{m \cdot v} - \frac{v}{3} \frac{\lambda}{\varrho} \frac{d\varrho}{dx}. \tag{4}$$

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **32**, 298, 1925.

Hierin ist λ die freie Weglänge der Elektronen, ϱ ihre räumliche Dichte. Man sieht aus dieser Gleichung, daß die Fortschreitungsgeschwindigkeiten u bzw. u' bei entsprechenden Feldern den entsprechenden Geschwindigkeiten proportional sind:

$$\frac{u'}{u} = \frac{v'}{v} = \sqrt{a}$$

in Übereinstimmung mit unserer Betrachtung.

Wir sehen also, daß die Gleichung (3) $\overline{V} = \alpha . F$ in Strenge gilt, wenn wir von kleinen Einflüssen der mit der Geschwindigkeit sich ändernden freien Weglänge absehen. Der Proportionalitätsfaktor α ist hierbei eine Größe rein geometrischer Natur, die nur durch die speziellen Abmessungen der Apparatur bestimmt ist.

Die Größe von α läßt sich durch Messungen in schweren Edelgasen bestimmen, wenn man den Druck so wählt, daß man den Energieverlust durch elastische Stöße vernachlässigen kann.

Berechnung der Zahl der Stöße. Zur Berechnung der Zahl der Stöße, die ein Elektron im Mittel auf seiner Bahn erleidet, benutzen wir die folgende, einfach abzuleitende Gleichung, die für die Diffusion der Elektronen im feldfreien Raume gilt[1]):

$$\mathfrak{N} = -\frac{v\lambda}{3} \operatorname{grad} \varrho , \tag{5}$$

$$N_n = -\frac{v . \lambda}{3} \frac{\partial \varrho}{\partial n} . \tag{5a}$$

Hierin ist N_n die Zahl der Elektronen, die ein Flächenelement von der Größe der Flächeneinheit, dessen Normale parallel n ist, pro Zeiteinheit passieren. Die mittlere Fortschreitungsgeschwindigkeit ergibt sich hieraus zu:

$$u = \frac{\mathfrak{N}}{\varrho} = -\frac{v . \lambda}{3} \cdot \frac{1}{\varrho} \operatorname{grad} \varrho , \tag{6}$$

$$u = \frac{N}{\varrho} = -\frac{v . \lambda}{3} \cdot \frac{1}{\varrho} \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} . \tag{6a}$$

Aus dieser Gleichung erhält man als Bedingung für die stationäre Diffusion von Elektronen von dem inneren Zylinder zu dem äußeren Netzzylinder

$$N = N_0 \cdot \frac{a}{r} = -\frac{r}{3} \cdot \lambda \cdot \frac{\partial \varrho}{\partial x} = \text{const.} \tag{7}$$

[1]) Man erhält diese Gleichung aus den oben erwähnten Rechnungen von Hertz, wenn man das elektrische Feld $E = 0$ setzt.

wenn wir den Radius des inneren Zylinders mit a, die Zahl der aus ihm pro Flächen- und Zeiteinheit austretenden Elektronen mit N_0 bezeichnen, wobei wir zunächst annehmen, daß die Elektronen gleichmäßig die Fläche des inneren Zylinders verlassen. Durch Integration erhalten wir

$$\varrho = -3\frac{N_0 \cdot a}{v \cdot \lambda} \log r + \text{const} = \frac{3 \cdot N_0 \cdot a}{v \cdot \lambda} \log \frac{b}{r};$$

hierbei ist die Integrationskonstante so gewählt, daß die Dichte ϱ an dem äußeren Zylinder mit dem Halbmesser b verschwindet.

Die mittlere Zahl der Zusammenstöße eines Elektrons auf dem Wege vom inneren zum äußeren Zylinder ist dann gegeben durch das Integral

$$\int_a^b \nu\, dr = \int_a^b \frac{\varrho \cdot v}{N\lambda}\, dr = \frac{3}{\lambda^2} \int_a^b r \cdot \log \frac{b}{r}\, dr = \frac{3}{4} \frac{b \cdot (b-a)}{\lambda^2}, \qquad (8)$$

wobei νdr die Zahl der Zusammenstöße ist, die ein Elektron in dem Gebiet zwischen r und $r + dr$ im Mittel erleidet.

Auch für unseren Fall, wo die Elektronen nur aus einem kreisförmigen Schlitz des inneren Zylinders treten, bleibt diese letzte Gleichung, auf die es uns ja allein ankommt, bestehen. Denn bei der Ableitung dieser Gleichung ist angenommen, daß Zusammenstöße der Elektronen untereinander nicht vorkommen.

Experimentelle Eichung der Apparatur. Zur Bestimmung des Proportionalitätsfaktors α in Abhängigkeit von der freien Weglänge λ und damit von der mittleren Zahl der Zusammenstöße N während des Diffundierens wurden Messungen in Neon-Helium-Gemisch (78 Proz. Ne, 22 Proz. He) und Argon[1]) gemacht.

Fig. 5 zeigt als Beispiel zwei VJ-Kurven, die in Argon bei verschiedenen Drucken gemessen wurden. Die in Ne-He und Ar gemessenen Kurven wurden ausplanimetriert und so die Flächeninhalte der Kurven bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Fig. 6 enthalten. Dort sind aufgetragen die Flächeninhalte F der in Ne-He und Ar gemessenen VJ-Kurven in Abhängigkeit von der Zahl der Zusammenstöße während des Diffundierens.

Die Zahl der Zusammenstöße wurde gemäß Formel (8) aus den geometrischen Abmessungen und der freien Weglänge λ berechnet; λ ergab sich aus den Drucken, die im McLeod gemessen wurden, unter

[1]) Beide Edelgase wurden von der Firma Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank aussprechen möchten.

Benutzung der Wirkungsquerschnitte nach Ramsauer[1]). Ne-He-Kurven wurden aufgenommen bei Drucken zwischen 0,6 und 0,1 mm Hg, was 220 bzw. 6 Zusammenstößen entspricht. Kurven in Argon wurden bei Drucken zwischen 0,45 und 0,14 mm Hg, entsprechend 1300 bzw. 130 Zusammenstößen, gemessen. Der Energieverlust infolge elastischer Stöße

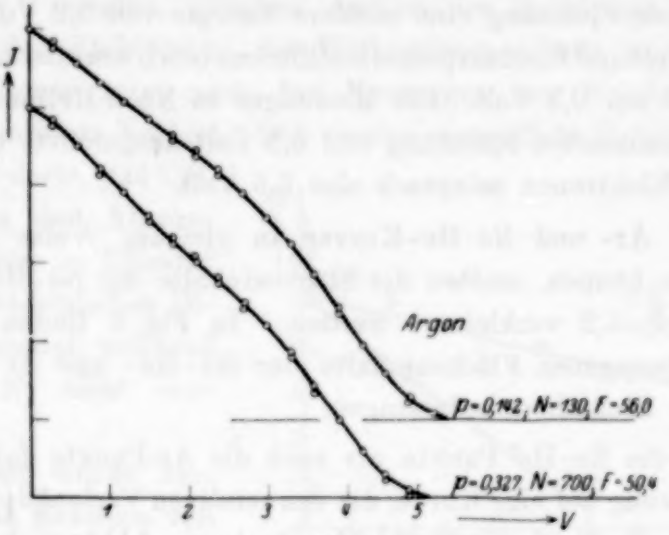


Fig. 5.

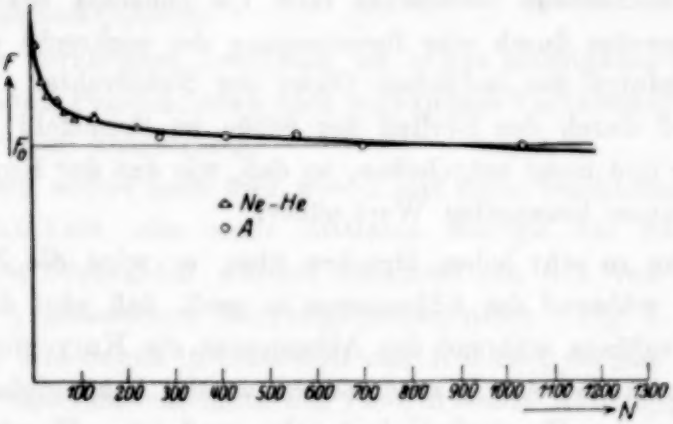


Fig. 6.

beträgt in dem verwandten Ne-He-Gemisch bei 220 Zusammenstößen etwa 4 Proz., in Ar bei 1300 Zusammenstößen etwa 1,3 Proz. Da diese Größe innerhalb der Versuchsgenauigkeit liegt, wurde der Energieverlust infolge elastischer Stöße vernachlässigt. Auch die Änderung der freien Weglänge der Elektronen während des Diffundierens kann man außer acht lassen, da die Geschwindigkeit und damit auch λ sich nur unwesentlich ändern. Das verwandte Ne-He-Gemisch zeigt zudem bei den verwandten

[1]) C. Ramsauer, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **19**, 347, 1922.

Geschwindigkeiten weitgehende Konstanz des Wirkungsquerschnittes, wenn man die Ramsauerschen Werte zugrunde legt.

Die beschleunigende Spannung betrug bei den Argonmessungen 5,0 Volt; Auswertung von Kurven, die im Vakuum bei verschiedenen beschleunigenden Spannungen gemessen wurden, ergaben für 5,0 Volt beschleunigende Spannung eine mittlere Energie von 5,2 Volt. Anfangsgeschwindigkeit und Kontaktpotentialdifferenz bewirken also eine Korrektur der Voltskale um 0,2 Volt. Die Messungen in Neon-Helium wurden mit einer beschleunigenden Spannung von 5,3 Volt ausgeführt; die wirkliche Energie der Elektronen entsprach also 5,5 Volt.

Um die Ar- und Ne-He-Kurven in gleicher Weise zur Eichung verwenden zu können, mußten die Flächeninhalte der Ne-He-Kurven im Verhältnis 5,5 : 5,2 verkleinert werden. In Fig. 6 finden sich die so aufeinander bezogenen Flächeninhalte der Ne-He- und Ar-Kurven als Funktion der Stoßzahlen aufgetragen.

Sowohl die Ne-He-Punkte als auch die Ar-Punkte fallen alle mit guter Annäherung auf eine Kurve, die den relativen Verlauf des Faktors $1/\alpha$ in Abhängigkeit von der Stoßzahl (damit also in Abhängigkeit von $1/\lambda^2$) zeigt. Bei wachsenden Stoßzahlen fällt $1/\alpha$ zunächst sehr rasch; das wird hervorgerufen durch eine Bevorzugung der senkrecht auftreffenden Elektronen infolge der endlichen Dicke der Netzdrähte. Bei höheren Drucken wird durch den Einfluß der Stöße im Bremsfeld diese Bevorzugung mehr und mehr aufgehoben, so daß, wie aus der Kurve ablesbar, α sich bald einem konstanten Wert nähert.

Geht man zu sehr hohen Drucken über, so wird die Zahl der Zusammenstöße während des Abbremsens so groß, daß jetzt die Änderung der freien Weglänge während des Abbremsens die Kurvenform verzerrt. Das ist besonders bei Argon zu erwarten, wo die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit sehr groß ist. Hierdurch ist das Herausfallen des letzten in Argon gemessenen Punktes zu erklären. Auch die VJ-Kurve, aus der dieser Punkt gewonnen ist, zeigt ein durch diesen Einfluß hervorgerufenes Abweichen der Kurvenform von den anderen Kurven.

Mittels der Kurve, die durch die in Ne-He und Ar gemessenen Punkte hindurchgelegt wurde (Fig. 6), wurden die für andere Gase bestimmten Werte der Flächeninhalte korrigiert, so daß die korrigierten Werte nunmehr direkt der mittleren Energie der Elektronen proportional sind.

Messungen in Stickstoff und Kohlenoxyd. Es wurde nun der Energieverlust langsamer Elektronen in Stickstoff und Kohlenoxyd bestimmt.

Gerade der Vergleich von Stickstoff und Kohlenoxyd schien sehr interessant. Beide Moleküle haben gleiche Masse, besitzen, wie Birge und Sponer[1]) zeigten, gleichen Aufbau des Spektrums, also gleiche Anordnung der Elektronen; der Wirkungsquerschnitt gegenüber langsamen Elektronen zeigt nach den Messungen von Brode[2]) für beide Gase ganz ähnlichen Verlauf. Der einzige wesentliche Unterschied beider Gase besteht darin, daß CO, wie wir aus den Absorptionsmessungen im Ultrarot wissen, ein elektrisches Dipolmoment besitzt, während dieses bei N_2 nicht vorhanden ist.

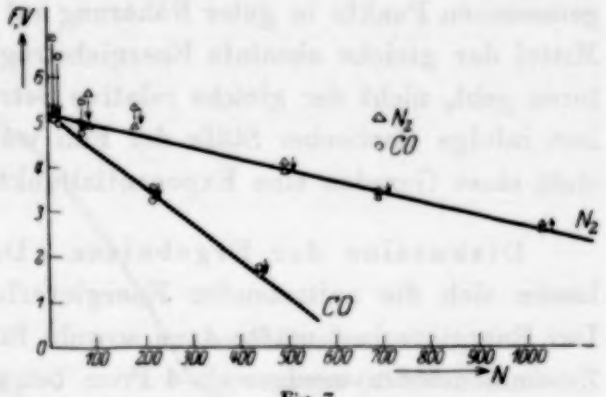


Fig. 7.

Stickstoff wurde hergestellt durch Erhitzen von Natriumazid, Kohlenoxyd durch Erhitzen von Calciumformiat nach vorherigem Ausheizen bei etwas niedrigeren Temperaturen unter dauerndem Pumpen; etwa noch vorhandene Verunreinigungen wurden mit flüssiger Luft ausgefroren.

Gemessen wurde auch hier wieder mit einer beschleunigenden Spannung von 5,0 Volt, also einer mittleren Energie der Elektronen von 5,2 Volt. Die Stoßzahlen wurden errechnet aus den von Ramsauer[3]) und Brode[4]) gemessenen Wirkungsquerschnitten. Fig. 7 stellt die Ergebnisse der Messungen in Stickstoff und Kohlenoxyd dar. Aufgetragen sind wieder die Flächeninhalte der VJ-Kurven in Abhängigkeit von den Stoßzahlen der Elektronen bei der Diffusion. Daneben sind die mittels der Kurve der Fig. 6 korrigierten Werte aufgetragen; dies geschah in der Weise, daß in der Fig. 6 in beliebiger Höhe F_0, die gleich 5,2 Volt, also gleich der Anfangsenergie der Elektronen gesetzt wurde, eine Parallele zur Abszissenachse gezogen wurde. Die in N_2 und CO gemessenen Werte wurden dann mit dem Faktor $\frac{F_0}{F}$ multipliziert, wobei F die

[1]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.
[2]) R. B. Brode, ebenda **25**, 636, 1925.
[3]) C. Ramsauer, l. c.
[4]) R. B. Brode, l. c.

Ordinate der Eichkurve (Fig. 6) für die betreffende Zahl von Zusammenstößen bedeutet. Von jedem Wert der Fig. 7 weist ein Pfeil zu dem betreffenden korrigierten Wert. Wie Fig. 7 zeigt, liegen die korrigierten Werte sowohl für N_2 als auch für CO mit guter Näherung auf je einer Geraden, die beide für $N = 0$ in den Punkt 5,2 Volt einlaufen, was offensichtlich für die Zuverlässigkeit der Methode spricht.

Es ergibt sich aus der Neigung der Geraden, daß der Energieverlust in Stickstoff im Mittel 0,26 Volt bei 100 Zusammenstößen, in Kohlenoxyd 0,83 Volt bei 100 Zusammenstößen beträgt. Die Tatsache, daß die gemessenen Punkte in guter Näherung auf Geraden liegen, besagt, daß im Mittel der gleiche absolute Energiebetrag bei den Zusammenstößen verloren geht, nicht der gleiche relative Betrag, wie es bei dem Energieverlust infolge elastischer Stöße der Fall wäre. In diesem Falle hätte man statt einer Geraden eine Exponentialfunktion zu erwarten.

Diskussion der Ergebnisse. Durch elastische Zusammenstöße lassen sich die auftretenden Energieverluste in keiner Weise erklären. Der Energieverlust müßte dann sowohl für N_2 als auch für CO bei 1000 Zusammenstößen weniger als 4 Proz. betragen. Der Energieverlust durch elastische Stöße wurde deshalb auch hier nicht berücksichtigt.

Die auftretenden Verluste können nur durch Anregung von Rotations- und Schwingungsquanten verursacht werden. Über den einzelnen Elementarakt geben uns die Geraden der Fig. 7 keine Auskunft. Jedoch läßt sich auch hierüber etwas aussagen aus der Form der gemessenen *VJ*-Kurven. Bei wachsender Stoßzahl zeigen die *VJ*-Kurven bei größer werdender Gegenspannung zunächst einen immer stärker werdenden Abfall, jedoch laufen sämtliche Kurven innerhalb der Meßgenauigkeit (es kommen Schwankungen um 0,3 Volt vor) in den gleichen Punkt der Abszissenachse. Fig. 8 gibt als Beispiel zwei der in CO gemessenen *VJ*-Kurven wieder.

Es gibt also, obwohl die Elektronen bei einzelnen Messungen im Durchschnitt über 2 Volt verloren haben, immer noch eine relativ große Anzahl von Elektronen, die keine nennenswerten Energieverluste erlitten haben. Dies läßt mit Sicherheit darauf schließen, daß Energie nur bei relativ seltenen Stößen in größerem Betrage an das gestoßene Molekül, also offenbar in Form von Schwingungsquanten, übertragen wird.

Die Frage, ob es sich bei dem einzelnen Stoßprozeß um die Anregung eines oder mehrerer Schwingungsquanten handelt, läßt sich nicht ohne

weiteres beantworten. Nach den von Franck und Jordan[1]) entwickelten Gesichtspunkten sollte die Übertragung von Schwingungsenergie auf ein Molekül durch ein langsames Elektron hauptsächlich dadurch hervorgerufen werden, daß während der Dauer der Einwirkung des Elektrons auf das Molekül die Bindungsverhältnisse der Kerne im Molekül wesentlich gestört werden. Während die Störung des Elektronensystems durch Elektronen, die so langsam sind, daß sie keinen Elektronensprung hervorrufen können, adiabatisch zurückgehen muß, können die Kerne die erworbene potentielle Energie in Schwingung umsetzen. Da man nicht

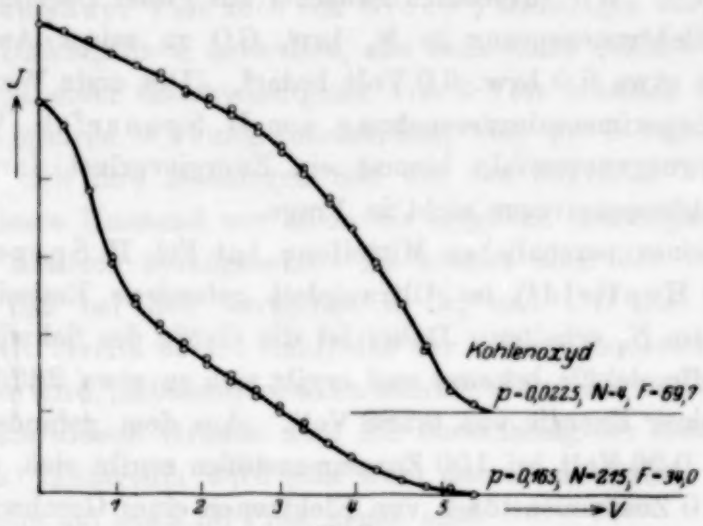


Fig. 8.

behaupten kann, daß der Prozeß so schnell vor sich geht, daß die Kerne während des Stoßprozesses vollkommen in ihrem alten Abstand verbleiben, so ist auch damit zu rechnen, daß auf direktem Wege Schwingungsenergie übertragen wird, wenn das Molekül ein Dipolmoment aufweist. Jedoch wird diese Wirkung wohl schwach sein müssen gegenüber der indirekten, durch die adiabatische Änderung des Elektronensystems übertragenen Energie. Qualitativ ist hiermit der obige Befund im Einklang. Denn, wie aus den Geraden der Fig. 7 hervorgeht, ist der Energieverlust bei Zusammenstößen im Dipolgas CO größer als der im nichtpolaren N_2. Man wird vermutlich keinen großen Fehler machen, wenn man annimmt, daß bei diesen unelastischen Stößen in den weitaus meisten Fällen nur ein Schwingungsquant angeregt wird. Legen wir diese Annahme zugrunde, so können wir eine Abschätzung vornehmen, wie groß die Ausbeute an unelastischen Stößen ist.

[1]) J. Franck und P. Jordan, l. c. S. 255.

Neben der hypothetischen Annahme, daß jeweils nur ein Schwingungsquant übertragen wird, muß man, um diese Rechnung durchführen zu können, auch noch die Hypothese machen, daß wesentliche Beträge an Rotationsenergie gleichzeitig nicht übertragen werden. Das scheint plausibel, da selbst die Änderungen des Rotationszustandes, wenn außerdem noch ein Elektronensprung beteiligt ist, im allgemeinen nur sehr gering sind, wie aus der Temperaturabhängigkeit der Banden im Entladungsrohr folgt.

Eine Darstellung des Termsystems von N_2 und CO geben Birge und Sponer[1]). Wir entnehmen zunächst aus dieser Darstellung, daß der niedrigste Elektronensprung in N_2 bzw. CO zu seiner Anregung einer Energie von etwa 8,0 bzw. 6,0 Volt bedarf. [Der erste Wert ergibt sich aus einer Experimentaluntersuchung von H. Sponer[2]).] Wegen dieser hohen Anregungspotentiale kommt ein Energieverlust durch Anregung höherer Elektronenniveaus nicht in Frage.

Nach einer persönlichen Mitteilung hat Frl. H. Sponer[3]) das von Birge und Hopfield[4]) im Ultraviolett gefundene Emissionssystem in Absorption im N_2 erhalten. Daher ist die Größe des Schwingungsquants des Stickstoffmoleküls bekannt und ergibt sich zu etwa 2330 cm^{-1}. Dies entspricht einer Energie von 0,288 Volt. Aus dem gefundenen Energieverlust von 0,26 Volt bei 100 Zusammenstößen ergibt sich, daß im Mittel bei etwa 110 Zusammenstößen von Elektronen einer Geschwindigkeit von 5,2 Volt mit Stickstoffmolekülen ein Schwingungsquant angeregt wird. Die entsprechende Rechnung ergibt für CO, wenn wir den Wert des Schwingungsquants des CO-Moleküls im Grundniveau den bekannten ultraroten Messungen[5]) zu etwa 2150 cm^{-1} entnehmen (entsprechend 0,265 Volt), daß im Mittel bei etwa 31 Zusammenstößen ein Schwingungsquant angeregt wird.

Wir kommen also zu dem Ergebnis, daß im Kohlenoxyd die unelastischen Stöße etwa 3,5 mal so häufig sind wie im Stickstoff. Dies steht im Einklang mit den obigen Ausführungen.

---

[1]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 239, 1926; daselbst weitere Literatur.

[2]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **34**, 622, 1925.

[3]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **41**, 611, 1927.

[4]) R. T. Birge und J. J. Hopfield, Nature **116**, 15, 1925.

[5]) E. Burmeister, Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 589, 1913; C. Schaefer und M. Thomas, ZS. f. Phys. **12**, 330, 1922. — Wie ferner R. T. Birge, Phys. Rev. **28**, 1157, 1926, gezeigt hat, stimmt dieser Wert überein mit dem Wert, der sich aus den Banden ergibt, die vom Grundzustand ausgehen.

Genauigkeit der Messungen. Die Energie der Elektronen wurde zu 5,2 Volt angenommen. Dieser Wert ist mindestens bis auf $\pm$ 0,2 Volt genau. Daß größere Schwankungen während der Messungen nicht vorkamen, darauf lassen die geringen Abweichungen der in Ne-He und Ar gemessenen Werte schließen, die von der eingezeichneten Kurve um maximal $\pm$ 3 Proz. abweichen. Trotzdem können die absoluten Werte für den Energieverlust in Stickstoff und Kohlenoxyd keinen großen Anspruch auf Genauigkeit machen, da die Berechnung der Stoßzahlen aus den Wirkungsquerschnitten zu ungenau ist. Für Stickstoff liegen hier sowohl von Ramsauer[1]) als auch von Brode[2]) Messungen vor, die jedoch beträchtliche Diskrepanzen aufweisen, die noch nicht geklärt sind. Für Elektronen von einer Geschwindigkeit von 5 Volt erhalten zwar beide Forscher fast gleiche Wirkungsquerschnitte, aber für 3-Volt-Elektronen unterscheiden sich ihre Messungen fast um den Faktor 2. Demzufolge wird durch diesen Umstand vor allem die mögliche Genauigkeit der hier geschilderten Methode herabgesetzt. Es kommt noch der weitere Umstand hinzu, daß bei den Versuchen in N_2 und CO die Elektronengeschwindigkeit bereits derart sinkt, daß der Wirkungsquerschnitt ein erheblich anderer wird, insbesondere wenn man die Werte von Brode zugrunde legt. Auch aus diesem Grunde wird die Berechnung der mittleren Stoßzahl ungenau. Immerhin wird man wohl annehmen dürfen, daß die gefundenen Werte auf etwa 50 Proz. genau sind.

Relativ zueinander dagegen dürften die Werte der Anregungswahrscheinlichkeit für N_2 und CO genauer sein, wenn man Brodes Messungen der Wirkungsquerschnitte als richtig annimmt, die für CO und N_2 fast identisch verlaufen.

Daß die Anregungswahrscheinlichkeit bei größeren Energieverlusten die bis zu 2,5 und 3 Volt gingen, eine wesentlich andere wird, ist wohl kaum anzunehmen, da die Gesamtenergie immer noch relativ groß gegen die zu übertragende bleibt. Messungen in Stickstoff, die mit etwas geringerer Genauigkeit bei 3,0 Volt beschleunigender Spannung angestellt wurden, ergaben innerhalb der Versuchsgenauigkeit keine Abweichungen von dem bei 5,2 Volt gefundenen Wert.

Zusammenfassung.

1. Es wird der Energieverlust von Elektronen, deren Energie einem durchlaufenen Potentialgefälle von 5,2 Volt entspricht, beim Zusammen-

[1]) C. Ramsauer, l. c.
[2]) R. B. Brode, l. c.

stoß mit Stickstoff- und Kohlenoxydmolekülen untersucht. Es ergibt sich für Stickstoff ein Verlust der Gesamtenergie von 0,26 Volt, für Kohlenoxyd ein solcher von 0,83 Volt für je 100 Zusammenstöße.

2. Diese Energieverluste werden gedeutet als verursacht durch Anregung von Schwingungsquanten; in Stickstoff wird bei etwa 110 Stößen einmal ein Schwingungsquant angeregt, in Kohlenoxyd bei etwa je 31 Stößen.

3. Die etwas größere Ausbeute bei Zusammenstößen mit CO-Molekülen wird mit dem Dipolcharakter dieses Gases in Zusammenhang gebracht.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und für ihre dauernde Förderung spreche ich Herrn Prof. Franck meinen herzlichsten Dank aus.

Göttingen, Zweites Physikal. Institut, im Januar 1927.

Über die erzwungenen Schwingungen eines linearen harmonischen Oszillators.

Von **Harry Schmidt** in Cöthen.

(Eingegangen am 22. Februar 1927.)

Aus der Lösung der Differentialgleichung der erzwungenen Schwingungen eines linearen harmonischen Oszillators, die man nach dem von Cauchy herrührenden Integrationsverfahren erhält, wird eine periodische Funktion der Zeit abgespalten, die bei Voraussetzung einer absolut integrablen Störungsfunktion stetig und stetig differenzierbar ist, mithin in eine absolut und gleichmäßig konvergente Fouriersche Reihe entwickelt werden kann. Diese Reihe stimmt mit derjenigen trigonometrischen Reihe überein, die bei dem üblichen Integrationsverfahren mit Benutzung der Fourierschen Reihe der Störungsfunktion, und zwar ohne jede Rücksichtnahme auf die Konvergenz dieser Entwicklung, erhalten wird (Satz von R. Weyrich). Für den Fall einer Stoßerregung läßt sich die Lösung der Schwingungsgleichung in solcher Form darstellen, daß darin die Erfahrungstatsache, daß zu Beginn und am Ende jedes einzelnen Stoßes die Eigenschwingungen des Oszillators stets erneut angefacht werden, unmittelbar zum Ausdruck gelangt.

1. Wird ein ruhender linearer harmonischer Oszillator zur Zeit $t = 0$ dem Einfluß einer äußeren periodischen Kraft $K(t)$ mit der Periode 2τ ausgesetzt, so ist die Bewegungsgleichung durch

$$m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) = K(t) \qquad (1, 1)$$

mit

$$K(t \pm \nu \cdot 2\tau) = K(t) \qquad (\nu = 1, 2, 3, \ldots) \qquad (1, 11)$$

sowie den Anfangsbedingungen

$$x(0) = x'(0) = 0 \qquad (1, 12)$$

gegeben, wobei m die Masse des Oszillators bedeutet, und wobei unter p und c zwei positive Konstanten zu verstehen sind. Das allgemeine Integral der homogenen Gleichung

$$m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) = 0 \qquad (1, 2)$$

lautet

$$x_0(t) = e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \{C_1 \cos(\omega t) + C_2 \sin(\omega t)\} \qquad (1, 21)$$

mit C_1 und C_2 als Integrationskonstanten sowie mit

$$\omega^2 = \frac{c}{m} - \frac{p^2}{4m^2}, \qquad (1, 22)$$

wobei

$$\frac{c}{m} > \frac{p^2}{4m^2}$$

vorausgesetzt wird. Läßt sich dann $K(t)$ in eine Fouriersche Reihe von der Form

$$K(t) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu \cdot e^{\frac{\pi}{\tau} i\mu t} \tag{1, 3}$$

mit

$$c_\mu = \frac{1}{2\tau} \cdot \int_0^{2\tau} K(s)\, e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu s}\, ds \tag{1, 31}$$

entwickeln, so kann man, da die Gleichung

$$m \cdot x''(t) + p \cdot x'(t) + c \cdot x(t) = \alpha \cdot e^{i\beta t}$$

mit festem α und β die Funktion

$$x_1(t) = \frac{\alpha \cdot e^{i\beta t}}{-m \cdot \beta^2 + ip\beta + c}$$

oder

$$x_1(t) = d \cdot \alpha \cdot e^{i\beta(t-\psi)}$$

mit

$$d^2 = \frac{1}{(c - m\beta^2)^2 + p^2\beta^2}$$

und

$$\beta \cdot \psi = \operatorname{arc\,tg} \frac{p \cdot \beta}{c - m \cdot \beta^2}$$

als partikuläres Integral besitzt, die Lösung von (1, 1) unter Beachtung von (1, 12) auf Grund des für lineare Gleichungen gültigen Superpositionsprinzips in der Form

$$x(t) = e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \{C_1 \cdot \cos(\omega t) + C_2 \cdot \sin(\omega t)\} + \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} d_\mu c_\mu \cdot e^{\frac{\pi}{\tau} i\mu(t-\psi_\mu)} \tag{1, 4}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} C_1 &= -\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu d_\mu e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu\psi_\mu}, \\ C_2 &= -\frac{p}{2m\omega} \cdot \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c_\mu d_\mu e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu\psi_\mu} - \frac{\pi i}{\omega \cdot \tau} \cdot \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} \mu c_\mu d_\mu e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu\psi_\mu} \end{aligned}\right\} \tag{1,41}$$

sowie

$$d_\mu^2 = \frac{1}{\left(c - m\frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2\right)^2 + p^2 \cdot \frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2} \tag{1, 42}$$

und

$$\frac{\pi}{\tau}\mu\psi_\mu = \operatorname{arc\,tg} \frac{p \cdot \frac{\pi}{\tau}\mu}{c - m\frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2} \tag{1, 43}$$

ansetzen.

Es hat nun offenbar zunächst den Anschein, als ob diese formale Lösung nur unter ziemlich einschränkenden Voraussetzungen bezüglich

der periodischen Störungsfunktion $K(t)$ tatsächlich die wirkliche Lösung darzustellen vermag. Denn damit (1, 4) die wirkliche Lösung gibt, muß die hierin auftretende trigonometrische Reihe zweimal gliedweise differenziert werden dürfen, was zwar z. B. für stetiges, mit stückweise stetiger erster Ableitung $K'(t)$ versehenes $K(t)$ ohne weiteres zulässig ist, im allgemeinen jedoch erst durch eine besondere Untersuchung sichergestellt werden müßte. Allein in einer umfangreichen Arbeit hat neuerdings R. Weyrich[1]) den wichtigen Nachweis erbracht, daß (1, 4) in Wahrheit ohne jede Rücksicht auf die Entwickelbarkeit der Störungsfunktion $K(t)$ in eine Fouriersche Reihe bzw. auf die Konvergenz der Reihe (1, 3) unter der alleinigen Voraussetzung eines absolut integrablen $K(t)$ die Lösung der Differentialgleichung (1, 1) liefert[2]). Um diesen Beweis zu führen, löst Weyrich die Gleichung (1, 1) mit Benutzung der Methode der Variation der Konstanten und trennt dann aus dieser Lösung nach einigen Umformungen eine periodische Funktion $\varphi(t)$ ab; unter Heranziehung von Hilfsmitteln aus der Theorie der Integralgleichungen wird darauf $\varphi(t)$ in eine trigonometrische Reihe entwickelt, die mit der in (1, 4) auftretenden Reihe identisch ist. Bei der großen Bedeutung, die dem Weyrichschen Satz für die Theorie der erzwungenen Schwingungen zukommt, sei es mir gestattet, in den beiden folgenden Abschnitten dieser Arbeit einen einfacheren Beweis dadurch zu erbringen, daß die auf Grund der leicht nachzuweisenden Stetigkeit und stetigen Differenzierbarkeit zulässige Entwicklung der periodischen Funktion $\varphi(t)$ in eine Fouriersche Reihe unter der Voraussetzung eines absolut integrablen $K(t)$ als mit der in (1, 4) auftretenden trigonometrischen Reihe übereinstimmend befunden wird.

2. Um die Lösung der Gleichung (1, 1) mit den Anfangsbedingungen (1, 12) zu erhalten, bestimmen wir nach dem Vorgang von Cauchy die beiden Integrationskonstanten C_1 und C_2 in (1, 21) derart, daß das Integral für $x = s$ verschwindet, dagegen die erste Ableitung für $x = s$ den Wert 1 annimmt. Dies liefert die Funktion

$$k(t, s) = \frac{1}{\omega} \cdot e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \left\{ -e^{\frac{p}{2m}s} \sin(\omega s) \cos(\omega t) + e^{\frac{p}{2m}s} \cos(\omega s) \sin(\omega t) \right\}$$

---

[1]) R. Weyrich, Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Nat.-Wiss. zu Marburg 1925, S. 155.

[2]) Man bemerkt leicht, daß die in (1, 4) auftretende Reihe gleichmäßig konvergiert, wenn die Funktion $K(t)$ absolut integrabel ist; diese Reihe stellt demnach unter der genannten Voraussetzung eine stetige Funktion der Zeit t dar (vgl. R. Weyrich, l. c. S. 164).

oder

$$k(t,s) = \frac{1}{\omega} e^{-\frac{p}{2m}(t-s)} \cdot \sin \omega (t-s), \tag{2, 1}$$

und der Ausdruck

$$x(t) = \frac{1}{m} \cdot \int_{t_0}^{t} k(t,s) \,.\, K(s)\, ds \tag{2, 11}$$

mit willkürlich wählbarem festen t_0 stellt alsdann dasjenige partikuläre Integral der inhomogenen Gleichung (1, 1) dar, das nebst seiner ersten Ableitung für $t = t_0$ verschwindet. Infolgedessen ist gemäß (1, 12) die gewünschte Lösung unseres Problems durch

$$x(t) = \frac{1}{m} \cdot \int_{0}^{t} k(t,s) \,.\, K(s)\, ds \tag{2, 2}$$

gegeben. Man sieht sehr leicht [1]) ein, daß $x(t)$ stetig ist und eine ebenfalls stetige erste Ableitung besitzt, falls die Störungsfunktion $K(t)$ als absolut integrabel vorausgesetzt wird.

3. Schreiben wir (2, 2) in der Form [2])

$$x(t) = \frac{1}{m} \cdot \int_{-\infty}^{t} k(t,s) \,.\, K(s)\, ds + \frac{1}{m} \cdot \int_{0}^{-\infty} k(t,s) \,.\, K(s)\, ds$$

oder

$$x(t) = \varphi(t) - \frac{1}{m} \cdot \int_{-\infty}^{0} k(t,s) \,.\, K(s)\, ds, \tag{3, 1}$$

so stellt

$$\varphi(t) = \frac{1}{m} \cdot \int_{-\infty}^{t} k(t,s) \,.\, K(s)\, ds \tag{3, 2}$$

die im ersten Abschnitt erwähnte, von Weyrich untersuchte Funktion dar.

---

[1]) Vgl. R. Weyrich, l. c. S. 166.

[2]) Eine derartige Zerlegung ist zulässig, da die beiden rechts auftretenden uneigentlichen Integrale wegen der Exponentialfunktion im Integranden konvergent sind; denn es gilt ja nach Voraussetzung $\frac{p}{2m} > 0$.

Wegen

$$\varphi(t \pm \nu \cdot 2\tau) = \frac{1}{m} \cdot \int_{-\infty}^{t \pm \nu \cdot 2\tau} k(t \pm \nu \cdot 2\tau, s) \cdot K(s)\, ds \qquad (\nu = 1, 2, 3, \ldots)$$

$$= \frac{1}{m} \cdot \int_{-\infty}^{t} k(t \pm \nu \cdot 2\tau,\ y \pm \nu \cdot 2\tau) \cdot K(y \pm \nu \cdot 2\tau)\, dy$$

$$= \frac{1}{m} \cdot \int_{-\infty}^{t} k(t, y) \cdot K(y)\, dy$$

$$= \varphi(t)$$

ist $\varphi(t)$ zunächst eine **periodische Funktion**[1]) mit der Periode 2τ.

Wir zeigen weiter, daß $\varphi(t)$ überdies **stetig** und **stetig differenzierbar** ist. Gemäß (3, 1) genügt dazu der Nachweis, daß die Funktion

$$\int_{-\infty}^{0} k(t, s) \cdot K(s)\, ds \qquad (3, 31)$$

die genannten Eigenschaften besitzt. Setzen wir nun

$$J_\nu(t) = \int_{-\nu \cdot \alpha}^{-(\nu-1) \cdot \alpha} k(t, s) \cdot K(s)\, ds \qquad (\nu = 1, 2, 3, \ldots)$$

mit beliebigem $\alpha > 0$, so gilt gemäß (2, 1), da nach der bezüglich $K(t)$ getroffenen Voraussetzung für jedes beschränkte $|t_1 - t_0|$

$$\int_{t_0}^{t_1} |K(t)|\, dt \leqq M$$

mit passend gewähltem positiven M gesetzt werden kann, für jedes $t \geqq 0$

$$|J_\nu(t)| = \frac{1}{\omega} \cdot \left| \int_{-\nu \cdot \alpha}^{-(\nu-1) \cdot \alpha} e^{-\frac{p}{2m}(t-s)} \sin \omega (t - s)\, K(s)\, ds \right|$$

$$\leqq \frac{1}{\omega} \cdot M \cdot e^{-\frac{p}{2m}(\nu-1)\alpha},$$

so daß die Reihe

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} J_\nu(t)$$

---

[1]) Vgl. R. Weyrich, l. c. S. 170.

für jedes $t \geqq 0$ absolut und gleichmäßig konvergiert. Daraus folgt leicht, daß auch die Reihe

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \int_{-a_\nu}^{-a_{\nu-1}} k(t,s) \cdot K(s)\, ds, \tag{3, 32}$$

wenn

$$a_1, a_2, a_3, \ldots, a_n, \ldots$$

eine beliebige Folge unbegrenzt wachsender positiver Zahlen bedeutet und $a_0 = 0$ gesetzt wird, für jedes $t \geqq 0$ absolut und gleichmäßig konvergiert. Und da das Integral (3, 31) der Reihe (3, 32) gleichzusetzen ist, so ist das Integral (3, 31) gleichmäßig konvergent und damit eine stetige Funktion von t. Die Ableitung dieser Funktion darf durch Differentiation unter dem Integralzeichen gebildet werden, falls das dabei erhaltene Integral gleichfalls gleichmäßig konvergiert. Daß dies in der Tat zutreffend ist, ergibt sich aus einer Überlegung, die der soeben angestellten durchaus entspricht. Der Beweis für die Stetigkeit und stetige Differenzierbarkeit der durch (3, 2) dargestellten Funktion $\varphi(t)$ ist damit abgeschlossen.

Jede stetige und stetig differenzierbare periodische Funktion läßt sich nun stets in eine absolut und gleichmäßig konvergente Fouriersche Reihe entwickeln. Infolgedessen darf

$$\varphi(t) = \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} \gamma_\mu e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu t} \tag{3, 4}$$

mit

$$\gamma_\mu = \frac{1}{2\tau} \cdot \int_0^{2\tau} \varphi(t)\, e^{-\frac{\pi}{\tau} i\mu t}\, dt \tag{3, 41}$$

gesetzt werden. Wegen (3, 2) und (2, 1) gilt somit

$$\gamma_\mu = \frac{1}{2\tau m\omega} \cdot \int_0^{2\tau} dt \int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{p}{2m}(t-s) - \frac{\pi}{\tau} i\mu t} \sin\omega(t-s) \cdot K(s)\, ds$$

oder

$$\gamma_\mu = \frac{1}{2\tau m\omega} \cdot \int_0^{2\tau} dt \int_0^{t} e^{-\frac{p}{2m}(t-s) - \frac{\pi}{\tau} i\mu t} \sin\omega(t-s) \cdot K(s)\, ds$$

$$+ \frac{1}{2\tau m\omega} \cdot \int_0^{2\tau} dt \int_{-\infty}^{0} e^{-\frac{p}{2m}(t-s) - \frac{\pi}{\tau} i\mu t} \sin\omega(t-s) \cdot K(s)\, ds,$$

wofür wir mit Benutzung der Relation

$$\sin\omega(t-s) = \frac{1}{2i}\cdot\left\{e^{i\omega(t-s)} - e^{-i\omega(t-s)}\right\}$$

auch

$$\gamma_\mu = \frac{1}{2im\omega}\cdot\left\{\gamma_\mu^{(1)} - \gamma_\mu^{(2)}\right\} \tag{3,42}$$

mit

$$\left.\begin{aligned}\gamma_\mu^{(1)} = \frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau} dt\int_0^t K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds\\ +\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau} dt\int_{-\infty}^0 K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds\end{aligned}\right\} \tag{3,43}$$

sowie

$$\left.\begin{aligned}\gamma_\mu^{(2)} = \frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau} dt\int_0^t K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu+i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}+i\omega\right)}ds\\ +\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau} dt\int_{-\infty}^0 K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu+i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}+i\omega\right)}ds\end{aligned}\right\} \tag{3,44}$$

schreiben können. Nach einer bekannten, von Lejeune-Dirichlet angegebenen Umformung, die auch für nicht beschränktes $K(t)$ Anwendung finden darf, wird zunächst

$$\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau} dt\int_0^t K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds$$

$$=\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau} ds\int_s^{2\tau} K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}dt$$

$$=-\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau}\frac{K(s)\,.\,e^{s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}}{\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega}\cdot\left\{e^{-2\tau\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)} - e^{-s\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)}\right\}ds$$

$$=-\frac{e^{-2\tau\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}}{\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega}\cdot\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau} K(s)\,.\,e^{s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds$$

$$+\frac{1}{\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega}\cdot\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau} K(s)\,e^{-\frac{\pi}{\tau}i\mu s}\,ds,$$

so daß unter Beachtung von (1, 31)

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau}dt\int_0^t K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds\\&=-\frac{e^{-2\tau\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}}{\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega}\cdot\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau}K(s)\,e^{s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds+\frac{c_\mu}{\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega}\end{aligned}\right\}\quad(3,45)$$

folgt. Ferner gilt

$$\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau}dt\int_{-\infty}^0 K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds$$

$$=\frac{1}{2\tau}\cdot\int_{-\infty}^0 ds\int_0^{2\tau}K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}dt,$$

da das innere Integral auf der linken Seite dieser Gleichung eine stetige Funktion von t und das innere Integral auf der rechten Seite eine bis auf isolierte Stellen stetige Funktion von s darstellt. Demnach wird

$$\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau}dt\int_{-\infty}^0 K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds$$

$$=\frac{1-e^{-2\tau\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}}{\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega}\cdot\frac{1}{2\tau}\cdot\int_{-\infty}^0 K(s)\,e^{s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds,$$

wofür wir wegen

$$\int_{-\infty}^0 K(s)\,e^{s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds=\sum_{\nu=1}^{\infty}\int_{-\nu\cdot 2\tau}^{-(\nu-1)\cdot 2\tau}K(s)\,e^{s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds$$

$$=\sum_{\nu=1}^{\infty}\int_0^{2\tau}K(y-\nu\cdot 2\tau)\,e^{y\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)-\nu\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)2\tau}dy$$

$$=\int_0^{2\tau}K(s)\,e^{s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds\cdot\sum_{\nu=1}^{\infty}e^{-\nu\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)\cdot 2\tau}$$

$$=\frac{e^{-2\tau\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}}{1-e^{-2\tau\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}}\cdot\int_0^{2\tau}K(s)\,e^{s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds$$

auch

$$\left.\begin{aligned}&\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau}dt\int_{-\infty}^{0}K(s)\,e^{-t\left(\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega\right)+s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds\\&=\frac{e^{-2\tau\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}}{\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega}\cdot\frac{1}{2\tau}\cdot\int_0^{2\tau}K(s)\,e^{s\left(\frac{p}{2m}-i\omega\right)}ds\end{aligned}\right\}\qquad(3,46)$$

schreiben können. Gemäß (3, 43), (3, 45) sowie (3, 46) wird also

$$\gamma_\mu^{(1)}=\frac{c_\mu}{\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu-i\omega},$$

und ebenso ergibt sich aus (3, 44)

$$\gamma_\mu^{(2)}=\frac{c_\mu}{\frac{p}{2m}+\frac{\pi}{\tau}i\mu+i\omega},$$

so daß (3, 42) unter Beachtung von (1, 22)

$$\gamma_\mu=\frac{c_\mu}{c-m\cdot\frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2+p\frac{\pi}{\tau}\mu i}$$

oder

$$\gamma_\mu=c_\mu\cdot\frac{e^{-i\,.\,\mathrm{arc\,tg}\frac{p\cdot\frac{\pi}{\tau}\mu}{c-m\cdot\frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2}}}{\sqrt{\left(c-m\frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2\right)^2+p^2\frac{\pi^2}{\tau^2}\mu^2}}$$

oder schließlich wegen (1, 42) und (1, 43)

$$\gamma_\mu=c_\mu d_\mu\,.\,e^{-\frac{\pi}{\tau}i\mu\psi_\mu}\qquad(3,5)$$

liefert. Demnach stimmt die Fouriersche Reihe (3, 4) der durch (3, 2) gegebenen Funktion $\varphi(t)$ mit der auf der rechten Seite von (1, 4) auftretenden trigonometrischen Reihe überein, womit der im ersten Abschnitt formulierte Satz von Weyrich bewiesen ist[1]).

---

[1]) Aus (3, 1) folgt durch Vergleich mit (1, 4), daß wegen (3, 4) und (3, 5)

$$-\frac{1}{m}\cdot\int_{-\infty}^{0}k(t,s)\,.\,K(s)\,ds=e^{-\frac{p}{2m}t}\cdot\{C_1\cos(\omega t)+C_2\sin(\omega t)\}$$

mit den durch (1, 41) gegebenen Werten der Konstanten C_1 und C_2 sein muß. Man bestätigt die Richtigkeit dieser Gleichung auch leicht durch direkte Rechnung.

4. Ein spezielles Beispiel für die in den vorhergehenden Abschnitten durchgeführten allgemeinen Untersuchungen bietet (1, 1) unter Beibehaltung von (1, 11) mit

$$K(t) = \begin{cases} K_0 \text{ für } 0 < t < \tau, \\ 0 \quad \text{„} \quad \tau < t < 2\tau, \end{cases} \tag{4, 1}$$

wobei unter K_0 eine feste Zahl zu verstehen ist. Für diesen Fall, der wegen seines Vorkommens bei der Prüfung von Oszillographen ein gewisses praktisches Interesse besitzt, habe ich[1]) in einer früheren Arbeit die Lösung in der Form

$$\left.\begin{aligned} x(t) = {} & \frac{K_0}{2c}\{1-(-1)^n\} \\ & - \frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t+2\tau)}\cdot\left\{\cos(\omega t) + \frac{p}{2m\omega}\sin(\omega t)\right\} \\ & - \frac{K_0}{cF}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t+\tau)}\cdot\left\{\cos\omega(t+\tau) + \frac{p}{2m\omega}\sin\omega(t+\tau)\right\} \\ & + \left(-1\right)^n\cdot\frac{K_0}{c\,.\,F}\cdot e^{-\frac{p}{2m}t'}\cdot\left\{\cos(\omega t') + \frac{p}{2m\omega}\sin(\omega t')\right\} \\ & + \left(-1\right)^n\cdot\frac{K_0}{c\,.\,F}\cdot e^{-\frac{p}{2m}(t'+\tau)}\cdot\left\{\cos\omega(t'-\tau) + \frac{p}{2m\omega}\sin\omega(t'-\tau)\right\} \end{aligned}\right\} \tag{4, 2}$$

mit

$$F = 1 + 2e^{-\frac{p}{2m}\tau}\cdot\cos(\omega\tau) + e^{-\frac{p}{m}\tau}, \tag{4, 21}$$

sowie

$$t = (n-1)\tau + t' \begin{pmatrix} n = 1, 2, 3, \ldots \\ 0 \leqq t' < \tau \end{pmatrix} \tag{4, 22}$$

angegeben, wofür sich übrigens auch

$$\left.\begin{aligned} x(t) = {} & \frac{K_0}{2c}\{1-(-1)^n\} - \frac{K_0}{c}\cdot\sum_{\nu=1}^{n}(-1)^{\nu-1}\cdot e^{-\frac{p}{2m}\{t'+(n-\nu)\tau\}} \\ & \cdot\left[\cos\omega\{t'+(n-\nu)\tau\} + \frac{p}{2m\omega}\cdot\sin\omega\{t'+(n-\nu)\tau\}\right] \end{aligned}\right\} \tag{4, 3}$$

[1]) Harry Schmidt, ZS. f. Phys. **39**, 474, 1926. In dieser Arbeit sind die folgenden Druckfehler zu berichtigen:

Im oberen Teil der rechten Seite der Gleichung (2, 5) auf S. 478 muß es $\frac{e^{tz_0}}{f(z_0)}$ statt $\frac{e^{tz_a}}{f(z_0)}$ heißen.

Im Nenner des Integranden der Gleichung (3, 2) auf S. 479 fehlt am Schluß eine Klammer.

In der vorletzten Textzeile auf S. 483 muß es „absolut und gleichmäßig" statt „absolut noch gleichmäßig" heißen.

schreiben läßt. Auf Grund des Weyrichschen Satzes können wir nun die Lösung dieses Problems auch in einer zweiten Form wiedergeben, die dem Ansatz (1, 4) entspricht. Beide Lösungen sind inhaltlich vollständig miteinander identisch, doch wird man natürlich der ersten Form, insbesondere in der Gestalt (4, 3), den Vorzug geben, da sie, im Gegensatz zu der zweiten Form, die Erfahrungstatsache, daß für

$$t = n \cdot \tau \quad (n = 1, 2, 3, 4, \ldots)$$

stets eine erneute Anfachung von gedämpften Eigenschwingungen stattfindet, unmittelbar zum Ausdruck bringt.

5. Ganz ähnlich liegen die Dinge in dem allgemeineren Falle

$$K(t) = \begin{cases} f(t) \text{ für } 0 \leqq t \leqq 2\tau_1, \\ 0 \quad , \quad 2\tau_1 < t < 2\tau, \end{cases} \tag{5, 1}$$

wobei $f(t)$ eine nicht identisch verschwindende, absolut integrable Funktion von t bedeuten soll. Wie die Erfahrung lehrt, werden bei einer solchen „Stoßerregung“ die Eigenschwingungen des harmonischen Oszillators am Anfang und Ende jedes einzelnen Stoßes erneut angeregt, eine Tatsache, die aus der hier an sich völlig legalen Lösung in der (1, 4) entsprechenden Form nicht unmittelbar zu ersehen ist. Indem nun Weyrich[1]) die in (2, 2) angeschriebene Lösung auf die Form

$$x(t) = A(t) \cdot e^{-\frac{p}{2m}t} \cdot \cos[\omega t - \delta(t)]$$

bringt, in der die erzwungenen Schwingungen als freie Schwingungen mit zeitlich veränderlicher Amplitude und zeitlich veränderlicher Phasenverschiebung erscheinen, kann er ihr in dem durch (5, 1) gekennzeichneten Fall das eben geschilderte Verhalten des Oszillators durch ganz einfache Überlegungen entnehmen. Das von mir (l. c.) benutzte Verfahren jedoch gestattet auch hier die Gewinnung einer Lösungsform, die das ständige Wiederauftreten der Eigenschwingungen direkt erkennen läßt. Da nämlich[2]) für beliebiges $a > 0$

$$\int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz}}{z}\, dz = \begin{cases} 2\pi i, & \text{falls } t > 0, \\ 0, & \text{falls } t < 0, \end{cases}$$

[1]) R. Weyrich, l. c. S. 161.
[2]) H. Schmidt, l. c. Gleichung (2, 51), S. 479.

gilt, so kann der gesamte zeitliche Verlauf $\overline{K}(t)$ der auf den Oszillator einwirkenden Störungskraft, der ja unter den genannten Bedingungen durch

$$\overline{K}(t) = \begin{cases} 0 \text{ für } t < 0, \\ K(t) = K(t - \nu . 2\tau) \text{ für } \nu . 2\tau \leqq t < (\nu+1) . 2\tau \quad (\nu = 1, 2, 3 \ldots) \end{cases}$$

gegeben ist, auch in der Form

$$\left.\begin{aligned} \overline{K}(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} f(t - \nu . 2\tau) \cdot \frac{e^{(t-\nu . 2\tau)z}}{z} \, dz \\ - \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} f(t - \nu . 2\tau - 2\tau_1) \cdot \frac{e^{(t-\nu . 2\tau - 2\tau_1) . z}}{z} \, dz \end{aligned}\right\} \quad (5, 2)$$

geschrieben werden. Denken wir uns nun die Funktion $f(t)$ über ihr Definitionsgebiet

$$0 \leqq t \leqq 2\tau_1$$

hinaus durch die Funktionalgleichung

$$f(t \pm \nu . 2\tau_1) = f(t) \qquad (\nu = 1, 2, 3, \ldots)$$

periodisch fortgesetzt und ersetzen dann $f(t)$ in (5, 2) durch den Ausdruck

$$\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu \cdot e^{\frac{\pi}{\tau_1} i\mu t} \qquad (5, 3)$$

mit

$$c'_\mu = \frac{1}{2\tau_1} \cdot \int_0^{2\tau_1} f(s) \, e^{-\frac{\pi}{\tau_1} i\mu s} \, ds, \qquad (5, 31)$$

ohne Rücksicht auf die Entwickelbarkeit der Funktion $f(t)$ bzw. auf die Konvergenz der Reihe (5, 3) zu nehmen, so erhalten wir die formale Darstellung

$$\begin{aligned} \overline{K}(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu \cdot \frac{e^{\left(\frac{\pi}{\tau_1} i\mu + z\right)(t-\nu . 2\tau)}}{z} \, dz \\ - \frac{1}{2\pi i} \sum_{\nu=0}^{\infty} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu \cdot \frac{e^{\left(\frac{\pi}{\tau_1} i\mu + z\right)(t-\nu . 2\tau) - 2\tau_1 . z}}{z} \, dz, \end{aligned}$$

aus der sich auf Grund des Weyrichschen Satzes unter Anwendung des linearen Superpositionsprinzips die Lösung des Problems zunächst in der Form

$$x(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu \cdot \frac{e^{\left(\frac{\pi}{\tau_1} i\mu + z\right)(t-\nu\cdot 2\tau)}}{z \cdot \left[m\left(z^2 + 2\frac{\pi}{\tau_1} i\mu z - \frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2\right) + p\left(\frac{\pi}{\tau_1} i\mu + z\right) + c\right]} dz$$

$$- \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu \cdot \frac{e^{\left(\frac{\pi}{\tau_1} i\mu + z\right)(t-\nu\cdot 2\tau) - 2\tau_1 z}}{z\left[m\left(z^2 + 2\frac{\pi}{\tau_1} i\mu z - \frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2\right) + p\left(\frac{\pi}{\tau_1} i\mu + z\right) + c\right]} dz$$

ergibt. Wegen der gleichmäßigen Konvergenz der unter den Integralen stehenden Reihen dürfen hier die Integrationen gliedweise durchgeführt werden, so daß also

$$\left.\begin{aligned} x(t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu \cdot e^{\frac{\pi}{\tau_1} i\mu(t-\nu\cdot 2\tau)} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-\nu\cdot 2\tau)z}}{z\cdot\{\alpha z^2 + \beta z + \gamma\}} dz \\ - \frac{1}{2\pi i} \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu \cdot e^{\frac{\pi}{\tau_1} i\mu(t-\nu\cdot 2\tau)} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-\nu\cdot 2\tau-2\tau_1)\cdot z}}{z\cdot\{\alpha z^2 + \beta z + \gamma\}} dz \end{aligned}\right\} \quad (5,32)$$

mit

$$\alpha = m,$$

$$\beta = p + 2m\frac{\pi}{\tau_1} i\mu,$$

$$\gamma = -m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2 + p\frac{\pi}{\tau_1} i\mu + c$$

wird. Nun gilt aber[1])

$$\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{tz}}{z\cdot f(z)} dz = \begin{cases} \dfrac{1}{f(0)} + \displaystyle\sum_{\sigma=1}^{r} \frac{e^{tz_\sigma}}{z_\sigma \cdot f'(z_\sigma)}, & \text{falls } t > 0, \\ 0, & \text{falls } t < 0. \end{cases} \quad (5,4)$$

[1]) H. Schmidt, l. c. Gleichung (2, 5), S. 478.

Dabei ist unter $f(z)$ eine analytische Funktion der komplexen Variablen z zu verstehen, die lediglich einfache Nullstellen z_σ ($\sigma = 1, 2, \ldots, r$) mit Realteilen kleiner als $a > 0$ besitzt und für die

$$\lim_{z \to \infty} \frac{1}{|f(z)|} = M$$

gilt, falls M eine passend gewählte positive Zahl bezeichnet. Da die Funktion

$$f(z) = \alpha z^2 + \beta z + \gamma$$

mit den beiden einfachen Nullstellen

$$z_1 = -\frac{\beta}{2\alpha} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4\alpha^2} - \frac{\gamma}{\alpha}} = -\frac{p}{2m} - \frac{\pi}{\tau_1} i\mu + i\omega,$$

$$z_2 = -\frac{\beta}{2\alpha} - \sqrt{\frac{\beta_2}{4\alpha^2} - \frac{\gamma}{\alpha}} = -\frac{p}{2m} - \frac{\pi}{\tau_1} i\mu - i\omega$$

den genannten Bedingungen genügt, so liefert (5, 32) mit

$$t = n \cdot 2\tau + t' \quad \begin{pmatrix} n = 0, 1, 2, \ldots \\ 0 \leqq t' \leqq 2\tau_1 \end{pmatrix}$$

nach einfacher Umformung

$$x(t) = \sum_{\nu=0}^{n} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} \left\{ c'_\mu \cdot \frac{e^{\frac{\pi}{\tau_1} i\mu \{t' + (n-\nu) \cdot 2\tau\}}}{c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2 + p\frac{\pi}{\tau_1} i\mu} \right.$$

$$- c'_\mu \cdot e^{-\frac{p}{2m}\{t' + (n-\nu) \cdot 2\tau\}} \cdot \left. \frac{\cos[\omega\{t' + (n-\nu) \cdot 2\tau\}] + \left\{\frac{p}{2m\omega} + \frac{\pi i}{\tau_1 \omega}\mu\right\} \cdot \sin[\omega\{t' + (n-\nu) \cdot 2\tau\}]}{c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2 + p\frac{\pi}{\tau_1} i\mu} \right\}$$

$$- \sum_{\nu=0}^{n-1} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} \left\{ c'_\mu \cdot \frac{e^{\frac{\pi}{\tau_1} i\mu \{t' + (n-\nu) \cdot 2\tau\}}}{c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2 + p\frac{\pi}{\tau_1} i\mu} \right.$$

$$- c'_\mu \cdot e^{-\frac{p}{2m}\{t' + (n-\nu) \cdot 2\tau - 2\tau_1\}} \cdot \left. \frac{\cos[\omega\{t' + (n-\nu) \cdot 2\tau - 2\tau_1\}] + \left\{\frac{p}{2m\omega} + \frac{\pi i}{\tau_1 \omega}\mu\right\} \cdot \sin[\omega\{t' + (n-\nu) \cdot 2\tau - 2\tau_1\}]}{c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2 + p\frac{\pi}{\tau_1} i\mu} \right\},$$

während sich mit

$$t = n \cdot 2\tau + 2\tau_1 + t'' \begin{pmatrix} n = 0, 1, 2, \ldots \\ 2\tau_1 < t'' < 2\tau \end{pmatrix}$$

auf entsprechende Weise

$$x(t) = \sum_{\nu=0}^{n} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} \left\{ c'_\mu \cdot \frac{e^{\frac{\pi}{\tau_1} i\mu \{t'' + (n-\nu)\cdot 2\tau\}}}{c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2 + p\frac{\pi}{\tau_1} i\mu} \right.$$

$$- c'_\mu \cdot e^{-\frac{p}{2m}\{t'' + 2\tau_1 + (n-\nu)\cdot 2\tau\}} \left. \frac{\cos[\omega\{t'' + 2\tau_1 + (n-\nu)\cdot 2\tau\}] + \left\{\frac{p}{2m\omega} + \frac{\pi i}{\tau_1 \omega}\mu\right\} \cdot \sin[\omega\{t'' + 2\tau_1 + (n-\nu)\cdot 2\tau\}]}{c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2 + p\frac{\pi}{\tau_1} i\mu} \right\}$$

$$- \sum_{\nu=0}^{n} \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} \left\{ c'_\mu \cdot \frac{e^{\frac{\pi}{\tau_1} i\mu \{t'' + (n-\nu)\cdot 2\tau\}}}{c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2 + p\frac{\pi}{\tau_1} i\mu} - c'_\mu\, e^{-\frac{p}{2m}\{t'' + (n-\nu)\cdot 2\tau\}} \right.$$

$$\left. \frac{\cos[\omega\{t'' + (n-\nu)\cdot 2\tau\}] + \left\{\frac{p}{2m\omega} + \frac{\pi i}{\tau_1 \omega}\mu\right\} \cdot \sin[\omega\{t'' + (n-\nu)\cdot 2\tau\}]}{c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2 + p\frac{\pi}{\tau_1} i\mu} \right\}$$

ergibt. Führen wir dann die Abkürzungen

$$d'^2_\mu = \frac{1}{\left(c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2\right)^2 + p^2\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2} \tag{5, 51}$$

und

$$\frac{\pi}{\tau_1}\mu \cdot \psi'_\mu = \operatorname{arc\,tg} \frac{p \cdot \frac{\pi}{\tau_1}\mu}{c - m\frac{\pi^2}{\tau_1^2}\mu^2} \tag{5, 52}$$

sowie

$$\left.\begin{aligned} C'_1 &= -\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu d'_\mu\, e^{-\frac{\pi}{\tau_1} i\mu\psi'_\mu}, \\ C'_2 &= -\frac{p}{2m\omega} \cdot \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu d'_\mu\, e^{-\frac{\pi}{\tau_1} i\mu\psi'_\mu} \\ &\quad - \frac{\pi i}{\omega\tau_1} \cdot \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} \mu c'_\mu d'_\mu\, e^{-\frac{\pi}{\tau_1} i\mu\psi'_\mu} \end{aligned}\right\} \tag{5, 53}$$

ein, so erhalten wir schließlich

$$\left.\begin{aligned} x(n\,.\,2\tau + t') &= \sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu\, d'_\mu\, e^{\frac{\pi}{\tau_1} i\mu\,\{t'-\psi_\mu\}} \\ &+ \sum_{\nu=0}^{n} e^{-\frac{p}{2m}\{t'+(n-\nu)\,.\,2\tau\}} \\ &\cdot \Big\{C'_1\,.\cos[\omega\{t'+(n-\nu)\,.\,2\tau\}] + C'_2\,.\sin[\omega\{t'+(n-\nu)\,.\,2\tau\}]\Big\} \\ &- \sum_{\nu=0}^{n-1} e^{-\frac{p}{2m}\{t'+(n-\nu)\,.\,2\tau-2\tau_1\}} \\ &\cdot \Big\{C'_1\,.\cos[\omega\{t'+(n-\nu)\,.\,2\tau-2\tau_1\}] + C'_2\,.\sin[\omega\{t'+(n-\nu)\,.\,2\tau-2\tau_1\}]\Big\} \end{aligned}\right\} \quad (5,6)$$

bzw.

$$\left.\begin{aligned} x(n\,.\,2\tau + 2\tau_1 + t'') &= \sum_{\nu=0}^{n} e^{-\frac{p}{2m}\{t''+2\tau_1+(n-\nu)\,.\,2\tau\}} \\ &\cdot \Big\{C'_1\,.\cos[\omega\{t''+2\tau_1+(n-\nu)\,.\,2\tau\}] + C'_2\,.\sin[\omega\{t''+2\tau_1+(n-\nu)\,.\,2\tau\}]\Big\} \\ &- \sum_{\nu=0}^{n} e^{-\frac{p}{2m}\{t''+(n-\nu)\,.\,2\tau\}} \\ &\cdot \Big\{C'_1\,.\cos[\omega\{t''+(n-\nu)\,.\,2\tau\}] + C'_2\,.\sin[\omega\{t''+(n-\nu)\,.\,2\tau\}]\Big\}, \end{aligned}\right\} \quad (5,7)$$

und diese Lösung bringt tatsächlich das bei einer Stoßerregung unter geeigneten Umständen experimentell zu beobachtende Auftreten von Eigenschwingungen zu Beginn und am Ende jedes einzelnen Stoßes unmittelbar zum Ausdruck.

Selbstverständlich ist es auf Grund der Ausführungen in den vorhergehenden Abschnitten als sehr wohl möglich anzusehen, daß überdies in der auf der rechten Seite von (5, 6) auftretenden trigonometrischen Reihe

$$\sum_{\mu=-\infty}^{+\infty} c'_\mu\, d'_\mu\, e^{\frac{\pi}{\tau_1} i\mu\,\{t'-\psi_\mu\}}$$

noch weitere gedämpfte Eigenschwingungen enthalten sind, die zwar bei dieser Darstellungsform nicht unmittelbar zur Geltung gelangen, die jedoch unter gewissen experimentellen Bedingungen durchaus in Erscheinung treten können. Dies ist z. B., wie ich in meiner oben zitierten Arbeit gezeigt habe, mit Sicherheit immer dann der Fall, wenn die Störungsfunktion $f(t)$ nicht durchweg stetig ist: an jeder Unstetigkeitsstelle tritt dann stets eine gedämpfte Eigenschwingung auf. Aber auch

bei völlig stetiger, nicht stoßartiger Erregung machen sich in manchen Fällen an gewissen Stellen jeder einzelnen Periode beständig die Eigenschwingungen des betreffenden Oszillators bemerkbar, und so verdient die Frage nach den näheren Bedingungen, unter denen dieses eintritt, eine besondere Untersuchung. In einer weiteren Mitteilung werde ich auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückkommen.

Schließlich sei bemerkt, daß die hier behandelten Fragen auch für manche anderen Gebiete der mathematischen Physik, in denen man mit Fourierschen Reihen zu operieren pflegt, von Interesse sind; auch hierüber soll in späteren Arbeiten berichtet werden.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Februar 1927.

Über den Einfluß des Kristallwassers auf den photoelektrischen Effekt in den Kristallhydraten.

Von **A. Predwoditelew** und **W. Blinow** in Moskau.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1927.)

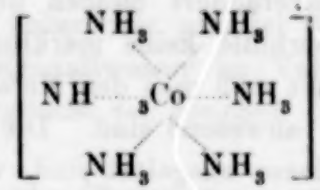
Es wurde der Einfluß des Kristallwassers auf die Photostromstärke für $CuSO_4 . 5 H_2O$, $AlK(SO_4)_2 . 12 H_2O$ und $Pb(C_2O_2H_3)_2 . 3 H_2O$ bei der Entwässerung im Vakuum untersucht. — Dabei wurde festgestellt, daß mit der Entwässerung der Photostrom nach dem Gesetz $J_0^4 - J^4 = bc$ zunimmt (wo c die in dem gegebenen Moment vorhandene Kristallwassermenge bedeutet). — Es wurden für die Entwässerung von Kristallhydraten Kurven nach den experimentell erhaltenen Kurven der Photostromzunahme aufgezeichnet. — Diese Kurven wurden mit den mit Hilfe einer Mikrowage unmittelbar erhaltenen Entwässerungskurven verglichen. — Es wurde ein Zusammenhang der beobachteten Erscheinung mit der Theorie von A. Werner über die Konstitution von anorganischen Komplexverbindungen festgestellt.

§ 1. Der photoelektrische Effekt in Kristallen zieht in letzter Zeit die Aufmerksamkeit vieler Forscher auf sich. Aus den verschiedenen Kristallen muß man in eine besondere Gruppe die sogenannten Kristallhydrate absondern. Man muß in dieser Gruppe unbedingt einen Einfluß des Kristallwassers auf die Photostromstärke erwarten. Der Charakter dieses Einflusses hängt in beträchtlichem Maße von der Rolle ab, welche das Kristallwasser in den Kristallhydraten spielt.

Nach A. Werner[1]) stellen die anorganischen Salze und die Kristallhydrate einen besonderen Typus der sogenannten „Molekülverbindungen" dar. Als charakteristisches Merkmal dieser Verbindungen dient der Umstand, daß die elektrisch neutralen Elemente (Moleküle oder Atome), welche einen Komplex bilden, immer in einer Anzahl von sechs oder vier auftreten und daß dabei der erste Fall häufiger stattfindet als der zweite. So z. B. enthält die Mehrzahl der Kristallhydrate häufiger sechs Moleküle Kristallwasser als vier. Die Möglichkeit solcher Molekülverbindungen wird von Werner durch die Hypothese der Nebenvalenz erklärt, welche folgendermaßen formuliert werden kann: „Sogar dann, wenn nach dem Wertigkeitsbegriff die Valenzeinheiten von bestimmten Atomen gesättigt sind, behalten diese Atome in den meisten Fällen noch die Fähigkeit, in dem weiteren Aufbau von Komplexmolekülen an der Bildung von ganz bestimmten Atombindungen sich zu beteiligen. Diese Möglichkeit wird

[1]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

dadurch bedingt, daß neben den Valenzeinheiten, welche als Hauptvalenzen des Atoms bezeichnet werden, noch andere, die sogenannten Nebenvalenzen, auftreten können." So muß man nach der Lehre von der Nebenvalenz einer Verbindung wie z. B. $CoCl_3 . 6NH_3$, die folgende Konstitutionsformel zuschreiben:



wo die Nebenvalenzen mit punktierten Linien bezeichnet sind, das Cl aber ionogen verbunden ist.

Weiter nimmt Werner an, daß in den anorganischen Komplexsalzen und Kristallhydraten das Metallatom in der Regel räumlich die Zentrallage einnimmt und um es herum die übrigen Atome, Atomgruppen und Moleküle, welche in die Komplexverbindung eingehen, gelagert sind. Diejenigen Komponenten des komplexen Moleküls, welche direkt am Zentralatom liegen, bilden die sogenannte erste oder innere Koordinationssphäre, welche von Werner mit einer eckigen Klammer bezeichnet wird. Die diese Sphäre zusammensetzenden Teile sind mit dem Zentralatom fest verbunden, indem sie mit dem letzteren den Kernkomplex bilden. Die Zahl der Atome, der Atomgruppen und der Moleküle, welche die erste Sphäre bilden, ist gleich 6 oder 4. Um die Isomerie der Komplexverbindungen zu erklären, nimmt Werner an, daß die Komponenten der ersten Sphäre in den Ecken eines Oktaeders gelagert sind. Im Falle von vier Komponenten bleiben die gegenüberliegenden Ecken des Oktaeders frei.

Die Teile des Molekülkomplexes, welche nicht zum Kern gehören, bilden die zweite oder die äußere Koordinationssphäre. Die Komponenten dieser Sphäre sind beweglicher und werden in den Lösungen als Ionen abgespalten.

Von diesem Gesichtspunkt aus befinden sich in den Hexahydraten, d. h. in Hydraten, welche mit sechs Wassermolekülen auskristallisieren, die Moleküle H_2O in allen sechs Ecken des Oktaeders und die Säurereste sind auf der äußeren Sphäre. In den Kristallhydraten mit 12 Wassermolekülen sind die Koordinationsstellen der ersten Sphäre mit Doppelwassermolekülen $(H_2O)_2$ besetzt. Für die Salze, die mit sieben Wassermolekülen kristallisieren, muß man, um in dem Rahmen der Koordinationslehre zu bleiben, noch eine besondere Bindung annehmen, welche das siebente Wassermolekül festhält.

Von diesen Anschauungen über die Konstitution einer Kristallhydratmolekel ausgehend, muß man bei der Belichtung des Hydrats mit Ultraviolettlicht folgendes erwarten: das Wasser ist in den Kristallhydraten als Molekül gebunden, es müssen folglich, wie man erwarten kann, seine optischen Eigenschaften unverändert bleiben und das Ultraviolettlicht beim Durchgang der Wasserhülle keine merkliche Absorption erleiden. Den photoelektrischen Effekt muß man den Metallen zuschreiben, welche in der Komplexverbindung anwesend sind. Die Elektronen, welche aus dem Metall des Kernkomplexes ausgelöst sind, werden beim Durchgang durch die Hülle von ihr absorbiert werden. Wenn man auf irgend eine Weise das Kristallwasser allmählich aus dem Kristall entfernt, d. h. die Hülle allmählich zerstört, muß die Elektronenzahl, welche aus dem Kristallhydrat herausfliegt, zunehmen. Es ist bekannt, daß viele Kristalle im Vakuum verwittern; folglich muß der Photostrom der Salze, welche das Kristallwasser im Vakuum verlieren, bis zu dem Moment zunehmen, wo der Entwässerungsprozeß beendet ist.

Man kann es sich vorstellen, daß die Photostromstärke, welche von dem Zentralatom (Metall) herrührt, dank der Anwesenheit der Wasserhülle entweder nach dem Exponentialgesetz

$$J = J_0 e^{-kx}, \tag{1}$$

wo J_0 den Grenzwert der Photostromstärke, x die Dichte der Hülle und k einen Koeffizienten, der von der Zahl der Moleküle in der Hülle abhängt, bedeuten, oder nach der Formel:

$$J_0^4 - J^4 = ax \tag{2}$$

abnimmt, die aus dem Whiddington-Thomsonschen Gesetz, welches die Abnahme der Elektronengeschwindigkeit betrifft, folgt. Es bedeutet hier x die von den Elektronen durchlaufene Strecke, in unserem Falle die Dicke der Hülle. Die Größe a ist der Anzahl der Moleküle in der Hülle proportional.

Wenn man annimmt, daß die Zahl der Moleküle in der Wasserhülle mit der Zeit abnimmt, so ist es leicht einzusehen, daß der Photostrom J sowohl in der Form (1), als auch in der Form (2) eine bestimmte mit der Zeit wachsende Funktion wird. Indem man diese Funktion experimentell bestimmt, kann man den zeitlichen Verlauf der Entwässerung des Kristallhydrats erhalten; und umgekehrt, wenn man das Gesetz der Entwässerung kennt, ist es leicht, dasjenige der zeitlichen Photostromzunahme zu bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir es zu klären versucht, ob die auf Grund der Theorie von Werner oben auseinandergesetzten Anschauungen bestätigt werden können, und welches von den beiden Gesetzen (1) oder (2) die Photostromzunahme regelt.

In dieser Absicht haben wir parallel die Photostromzunahme mit dem Entweichen von Kristallwasser im Vakuum und die Kinetik der Entwässerung unter möglichst den gleichen Bedingungen mit Hilfe einer Mikrowage untersucht.

§ 2. Die Messung des Photostromes wurde mit Hilfe eines Stoletowschen Kondensators ausgeführt. Der Kondensator befand sich in einem vertikalen Glasgefäß. In der Fig. 1 ist mit C der metallische

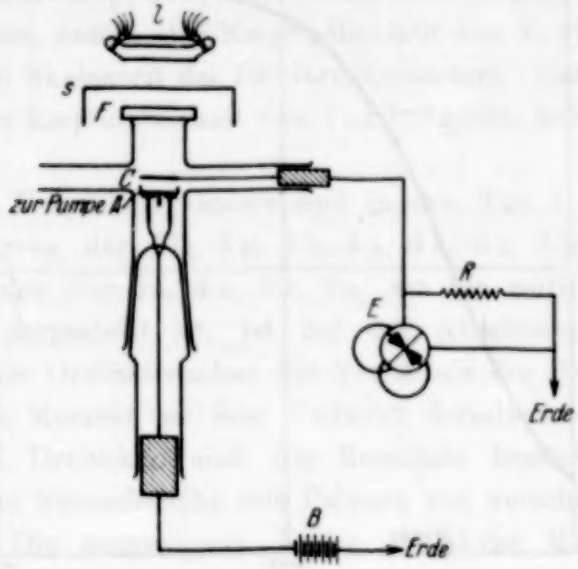


Fig. 1.

Ring, mit A eine Schale mit flachem Boden, in welcher sich das zu untersuchende Objekt befand, und mit F das Quarzfenster bezeichnet. Die Luftschicht des Kondensators war etwa 5 mm dick. Das beschleunigende Potential betrug ungefähr 300 Volt und wurde von einer Akkumulatorbatterie (B) mit kleiner Kapazität geliefert.

Der Strom wurde nach der Methode von Bronson mit Hilfe eines Quadrantenelektrometers E, mit einer Empfindlichkeit von 1540 Skt./Volt bei einem Skalenabstand von 1,5 m gemessen. Der dazu nötige Widerstand R bestand aus Kohlewiderständen von 10^6 bis 10^{10} Ω. Als Lichtquelle diente eine Heraeusssche Quarzlampe (L). Während der Versuche kontrollierte man die Helligkeit mit Hilfe eines Volt- und Amperemeters.

Es wurden von uns $CuSO_4 . 5\,H_2O$, $AlK(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ und $Pb(C_2O_2H_3)_2 . 3\,H_2O$ untersucht. Die Auswahl des Materials wurde da-

durch begrenzt, daß sich nur die Stoffe als brauchbar erwiesen hatten, welche eine geringe Spannkraft des gesättigten Wasserdampfes haben und auf welche das Licht photochemisch nicht wirkt und den Prozeß der Entwässerung nicht allzu sehr beschleunigt. (Die Belichtungszeit wurde deshalb auf ein Minimum reduziert.) Im Anfang wurde mit großen Kristallen gearbeitet; es zeigte sich aber, daß die verschiedenen Kristallflächen einen Photostrom von verschiedener Stärke lieferten (eine Untersuchung in dieser Richtung ist beabsichtigt), und es schien deswegen angezeigt, mit Kristallpulvern, welche einen statistischen Mittelwert lieferten, zu arbeiten. Das Gesetz der zeitlichen Änderung des Photostromes für Kristallpulver

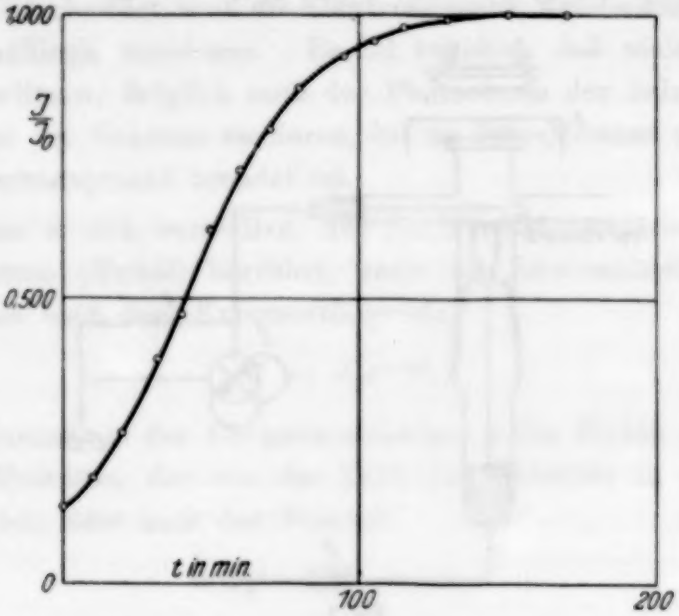


Fig. 2.

(Fig. 3a, 4a, 5a, 6a) und für größere Kristalle (Fig. 2) ist dasselbe und es unterscheidet sich die Photostromstärke nur durch die absolute Größe.

Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Eine möglichst gleich dicke Pulverschicht (etwa 1 mm) des zu untersuchenden Kristallhydrats wurde auf die Schale *A* aufgetragen. Die Pulverfläche wurde mit Hilfe einer Scheibe abgeglättet. Sodann wurde die Schale in das Glasgefäß hineingebracht. Letzteres wurde mittels des Hahnes mit einer Langmuirschen Pumpe verbunden. Das Auspumpen wurde während des Versuches nicht unterbrochen. Die Messung des Photostromes fing von dem Moment des Erreichens einer solchen Gasverdünnung an, bei welcher die Stoßionisation praktisch gleich Null war. Bei der Messung des Photostromes wurde der Schirm *S* entfernt und das Pulver während

30 bis 40 Sekunden (je nach dem zu untersuchenden Objekt) belichtet. Dieses Zeitintervall genügte, um die Ablenkung der Elektrometernadel ablesen zu können.

§ 3. Die Kinetik der Entwässerung von Kristallhydraten wurde mit Hilfe einer von A. Predwoditelew und A. Witt konstruierten Mikrowage untersucht. Die Mikrowage war aus einem dünnen Glasfaden hergestellt; an dem einen Ende desselben war ein leichtes Glimmerblättchen angekittet, auf welchem sich das zu untersuchende Objekt befand. Das andere Ende des Glasfadens, welches spiralförmig gebogen war, war am Glasgefäß befestigt. Das Gewicht wurde aus der Biegung des Glasfadenendes bestimmt. Die Ausbiegung selbst wurde an einem horizontalen Mikroskop mit Okularmikrometer abgelesen. Die Wagen, die wir benutzten, hatten eine Empfindlichkeit von $7 \cdot 10^{-6}$, $7 \cdot 10^{-7}$ und $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ g pro Skalenteil des Okularmikrometers. Das Gewicht auf der Wage mit einer Empfindlichkeit von $7 \cdot 10^{-6}$ g/Skt. konnte bis $5 \cdot 10^{-3}$ g betragen.

§ 4. Die Versuchsergebnisse sind in den Tab. 1, 2, 3, 4, 5, 6 und durch die Kurven der Fig. 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b, 6a, 6b wiedergegeben. In den Fig. 3a, 4a, 5a, 6a, wo die zeitliche Zunahme des Photostromes dargestellt ist, ist auf der Abszissenachse die Zeit in Minuten, auf der Ordinatenachse das Verhältnis der Photostromstärke in dem gegebenen Moment zu dem Endwert derselben aufgetragen. Mit Kreischen und Dreiecken sind die Resultate bezeichnet, welche den Messungen einer Versuchsreihe mit Pulvern von verschiedener Korngröße entsprechen. Die ausgezogene Kurve stellt das Mittelresultat dieser Versuche dar.

In den Fig. 3b, 4b, 5b, 6b sind die Entwässerungskurven für $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ und $Pb(C_2O_2H_3)_2 \cdot 3H_2O$, welche im Vakuum mit der Mikrowage erhalten wurden, wiedergegeben. Hier ist auf der Ordinatenachse das Verhältnis der Menge des in dem gegebenen Moment entwichenen Kristallwassers zu dem Gesamtinhalt von Kristallwasser, welches bei den gegebenen Versuchsbedingungen den Kristall verlassen kann, aufgetragen. Die ausgezogene Kurve stellt das mittlere Resultat einer Reihe von solchen Versuchen dar.

Die erhaltenen Kurven der Photostromstärke erlauben die Entwässerungskurven aufzuzeichnen, wenn man die Formeln (1) oder (2) zu Hilfe nimmt. Der Vergleich der Entwässerungskurven, welche nach Formel (1) erhalten wurden, mit den experimentellen Kurven, die mit der Mikrowage aufgenommen wurden, hat in allen Fällen ein negatives

Tabelle 1. $CuSO_4 . 5H_2O$.

Versuch 1 Größe der Kristallteilchen 0,2 — 0,1 mm			Versuch 2 Größe der Kristallteilchen $\leq$ 0,1 mm			Versuch 3 Größe der Kristallteilchen $\leq$ 0,1 mm			Versuch 4 Größe der Kristallteilchen 0,5 — 0,2 mm		
t in Min.	$J_0 = 19{,}87 . 10^{-12}$ Amp.		t in Min.	$J_0 = 17{,}83 . 10^{-12}$ Amp		t in Min.	$J_0 = 17{,}94 . 10^{-12}$ Amp.		t in Min.	$J_0 = 20{,}7 . 10^{-12}$ Amp.	
	J/J_0	$J . 10^{12}$ Amp.		J/J_0	$J . 10^{12}$ Amp.		J/J_0	$J . 10^{12}$ Amp.		J/J_0	$J . 10^{12}$ Amp.
0	0,11	2,15	4	0,186	3,31	28	0,357	6,4	11	0,194	4,03
10	0,175	3,48	14	0,245	4,36	38	0,507	9,11	21	0,296	6,13
20	0,275	5,46	24	0,337	6,02	48	0,644	11,59	31	0,416	8,61
30	0,389	7,73	34	0,440	7,84	58	0,785	14,08	41	0,557	11,54
40	0,528	10,49	44	0,563	10,05	68	0,892	16,01	51	0,672	13,91
50	0,675	13,41	54	0,687	12,25	83	0,948	17,00	61	0,797	16,50
60	0,789	15,68	64	0,814	14,52	103	0,969	17,39	76	0,880	18,22
75	0,881	17,50	79	0,913	16,28	128	1,000	17,94	96	0,963	19,93
95	0,961	19,10	99	0,954	17,0	158	0,997	17,88	121	1,000	20,70
120	1,00	19,87	124	0,991	17,66	—	—	—	156	1,01	20,98
150	0,994	19,76	154	0,997	17,77	—	—	—	—	—	—
—	—	—	194	1,000	17,83	—	—	—	—	—	—

Resultat ergeben. Die Entwässerungskurven, welche nach Formel (2) gezeichnet wurden, ergaben hingegen ein positives Resultat.

Wenn man mit v_0 die Geschwindigkeit der aus dem Metall des Kernkomplexes ausgelösten Elektronen und mit v ihre Geschwindigkeit

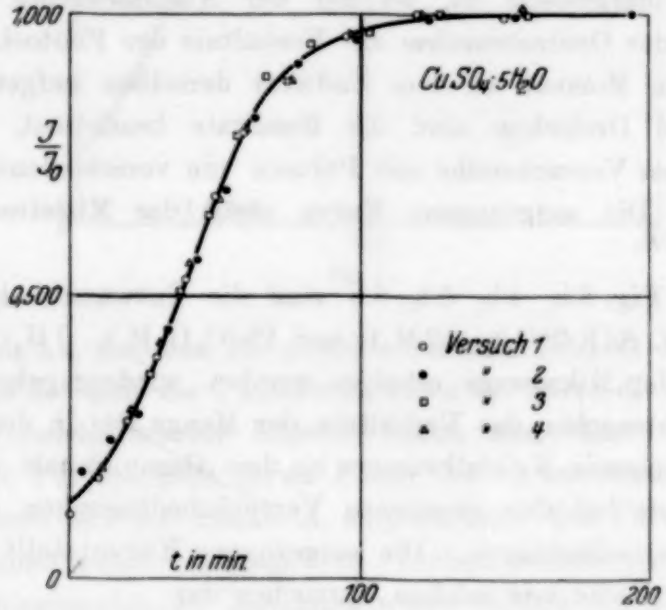


Fig. 3 a.

nach dem Durchgang durch die Wasserhülle bezeichnet, so wird nach dem Whiddington-Thomsonschen Gesetz[1]) die Gleichung bestehen:

$$v_0^4 - v_x^4 = a\,x,$$

[1]) J. J. Thomson, Passage de l'électricité à travers les Gas, 1912.

wo a eine der Anzahl der Moleküle des streuenden Stoffes, in unserem Falle die Zahl der Moleküle in der Wasserhülle proportionaler Größe bedeutet. Nach Multiplikation der beiden Seiten der Gleichung mit $(n\,e)^4$,

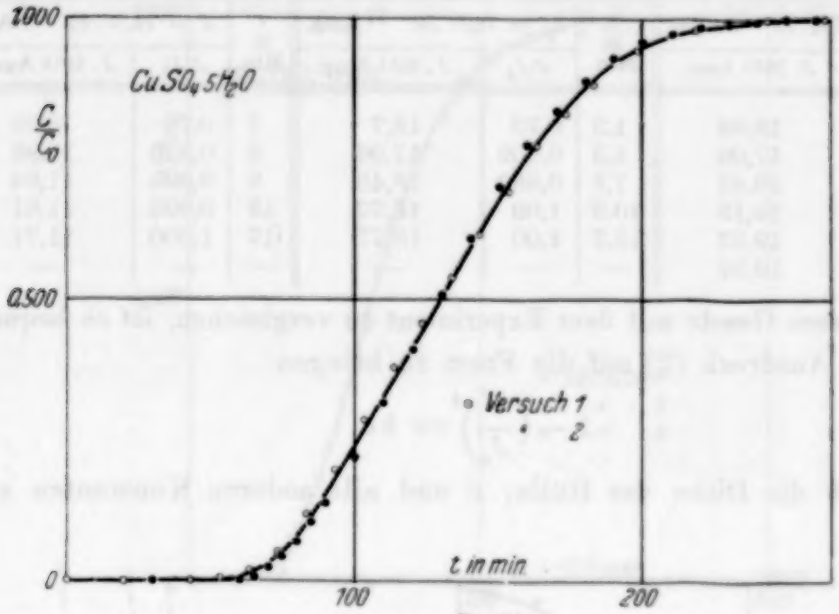


Fig. 3 b.

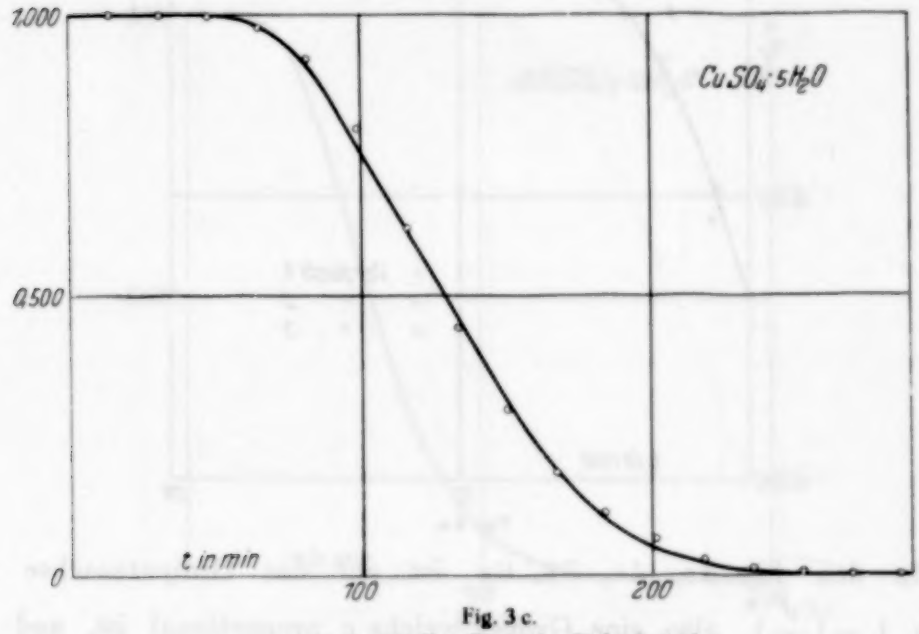


Fig. 3 c.
— experimenteller Gang der Dehydratation.
○ nach der Gleichung (3) berechnete Werte.

wo n die Zahl, e die Ladung der Elektronen bedeuten, erhalten wir das Gesetz der zeitlichen Änderung des Photostromes, ausgedrückt durch die obige Formel (2).

Tabelle 2. $AlK(SO_4)_2 . 12\,H_2O$.

Versuch 1 Kristallpulver mit Teilchen verschiedener Größe			Versuch 2 Kristallpulver mit Teilchen verschiedener Größe			Versuch 3 Kristallpulver mit Teilchen verschiedener Größe		
t in Min.	$J_0 = 19{,}52 . 10^{-11}$ Amp.		t in Min.	$J_0 = 18{,}77 . 10^{-11}$ Amp.		t in Min.	$J = 11{,}71 . 10^{-11}$ Amp.	
	J/J_0	$J . 10^{11}$ Amp.		J/J_0	$J . 10^{11}$ Amp.		J/J_0	$J . 10^{11}$ Amp.
0	0,660	12,88	1,3	0,73	13,7	1	0,76	8,90
3	0,874	17,06	4,3	0,909	17,06	5	0,935	10,96
6	0,943	18,43	7,3	0,980	18,43	9	0,995	11,64
9	0,984	19,18	10.3	1,00	18,77	13	0,995	11,61
12	1,000	19,52	13,3	1,00	18,77	17	1,000	11,71
16	1,000	19,52	—	—	—	—	—	—

Um dieses Gesetz mit dem Experiment zu vergleichen, ist es bequem, den obigen Ausdruck (2) auf die Form zu bringen:

$$1 - \left(\frac{J}{J_0}\right)^4 = b\,c. \tag{3}$$

Hierin ist b die Dicke der Hülle; x und alle anderen Konstanten sind beibehalten.

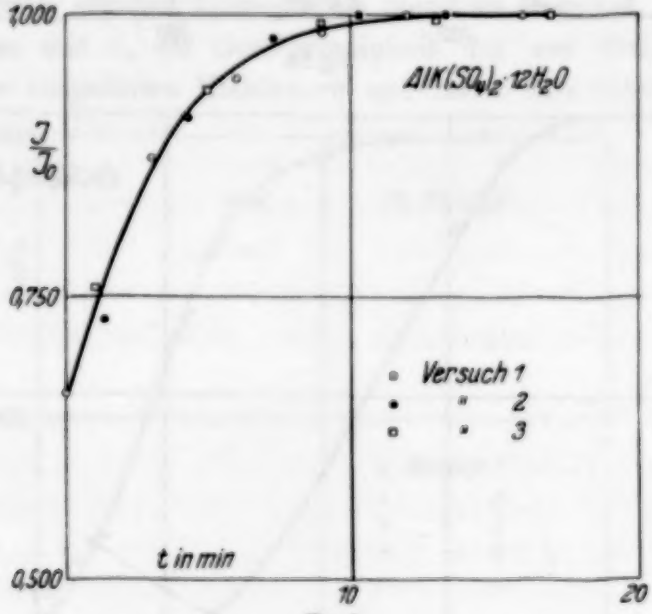


Fig. 4a.

In den Fig. 3c, 4c, 5c, 6c ist auf der Ordinatenachse die Größe $1 - \left(\frac{J}{J_0}\right)^4$, also eine Größe, welche c proportional ist, und auf der Abszissenachse die Zeit aufgetragen. Solche Kurven müßten gemäß dem oben Auseinandergesetzten mit den experimentellen Entwässerungskurven zusammenfallen, wenn man dieselben nach der Gleichung

$$c = c_0 - c_t \tag{4}$$

(wo c_t die Menge des im gegebenen Moment entwichenen Wassers und c_0 die maximale Menge von Kristallwasser, welche der Kristall bei den gegebenen Versuchsbedingungen abgeben kann, bedeutet) aufzeichnet.

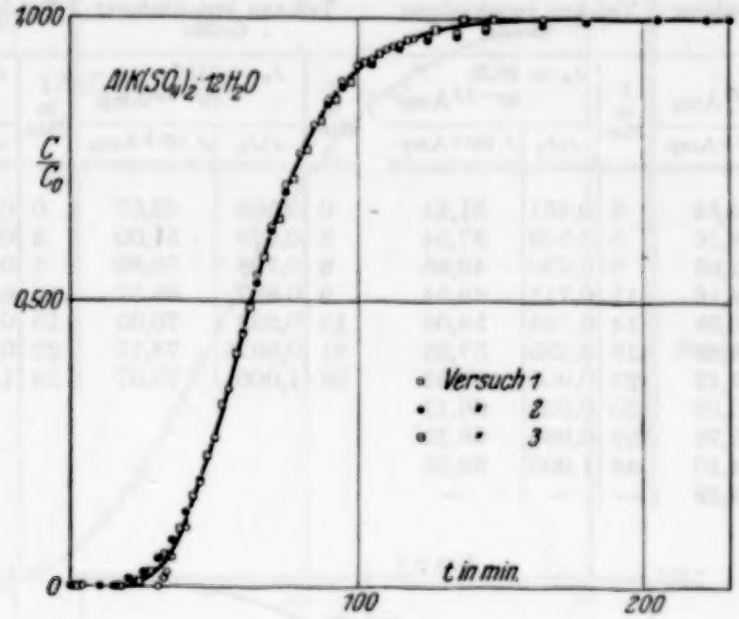


Fig. 4 b.

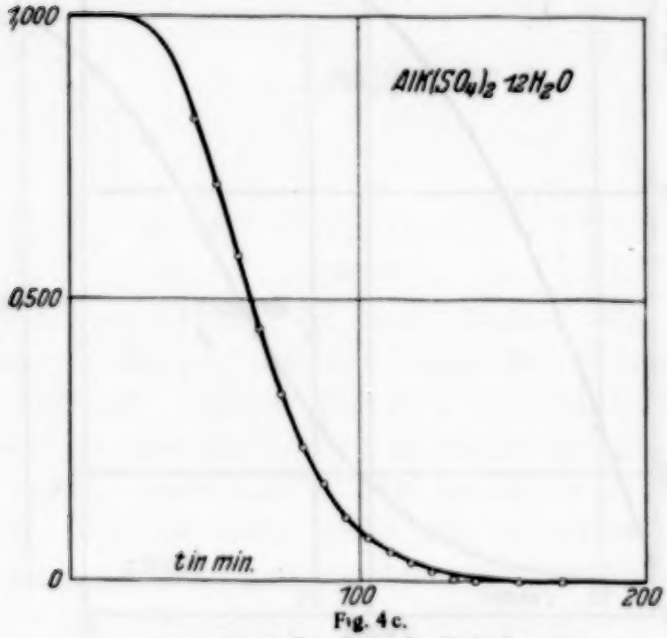


Fig. 4 c.

—— experimenteller Gang der Dehydratation.
○ nach der Gleichung (3) berechnete Werte.

In der Fig. 3 c sind die experimentelle Entwässerungskurve für $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, welche nach Formel (4) berechnet, und die Kurve, die nach Formel (3) gezeichnet wurde, gegenübergestellt. Hierbei mußte

Tabelle 3. $Pb(C_2O_2H_3)_2 . 3\,H_2O$.

A

Versuch 1 Kristallpulver mit Teilchen verschiedener Größe			Versuch 2 Kristallpulver mit Teilchen verschiedener Größe		
t in Min.	$J_0 = 54{,}59 \cdot 10^{-12}$ Amp.		t in Min.	$J_0 = 69{,}28 \cdot 10^{-12}$ Amp.	
	J/J_0	$J \cdot 10^{12}$ Amp.		J/J_0	$J \cdot 10^{12}$ Amp.
0	0,445	24,34	2	0,451	31,24
3	0,517	28,26	5	0,542	37,54
6	0,580	31,68	8	0,630	43,66
9	0,662	36,16	11	0,711	49,24
12	0,724	39,58	14	0,766	53,05
16	0,803	43,88	18	0,835	57,85
20	0,868	47,42	23	0,900	62,32
25	0,919	50,23	30	0,955	66,13
32	0,947	51,78	39	0,985	68,23
40	0,990	54,10	48	1,000	69,28
50	1,000	54,59	—	—	—

B

Versuch 1 Kristallpulver mit Teilchen verschiedener Größe			Versuch 2 Kristallpulver mit Teilchen verschiedener Größe		
t in Min.	$J_0 = 75{,}07 \cdot 10^{-12}$ Amp.		t in Min.	$J_0 = 68{,}84 \cdot 10^{-12}$ Amp.	
	J/J_0	$J \cdot 10^{12}$ Amp.		J/J_0	$J \cdot 10^{12}$ Amp.
0	0,568	42,67	0	0,542	37,04
3	0,679	51,00	3	0,676	46,20
6	0,798	59,89	6	0,791	54,04
9	0,887	66,57	10	0,896	61,22
12	0,933	70,05	15	0,970	66,30
21	0,9875	74,13	22	0,997	68,12
38	1,000	75,07	28	1,000	68,34

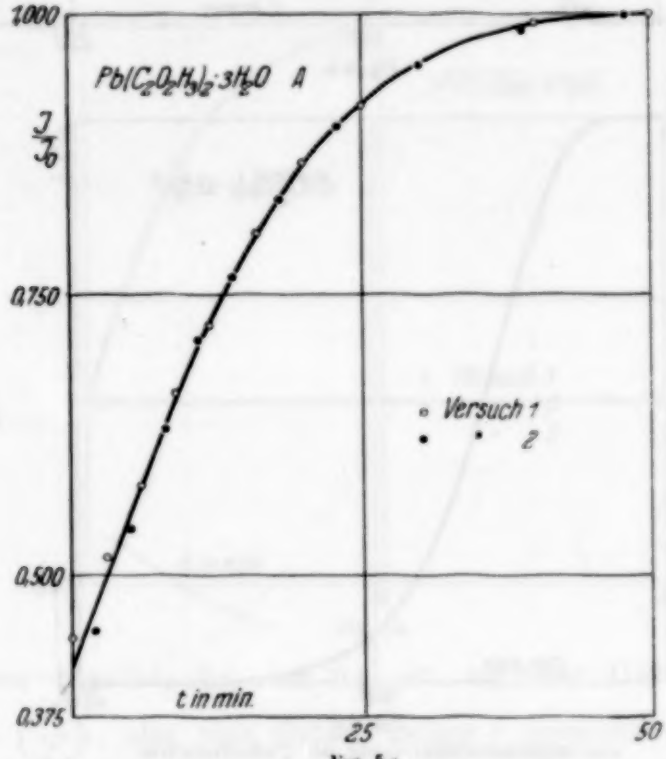


Fig. 5a.

der Maßstab der Zeit für die Photostromkure 1,75 mal vergrößert werden. Auf der Zeichnung ist der natürliche Maßstab der Zeit für die experimentelle Dehydratationskurve benutzt.

Wie man aus der Zeichnung entnehmen kann, ist bei einer solchen Verminderung des Zeitmaßstabes ein vollkommenes Zusammenfallen der beiden Prozesse erhalten worden. Die Verkürzung der Zeit der voll-

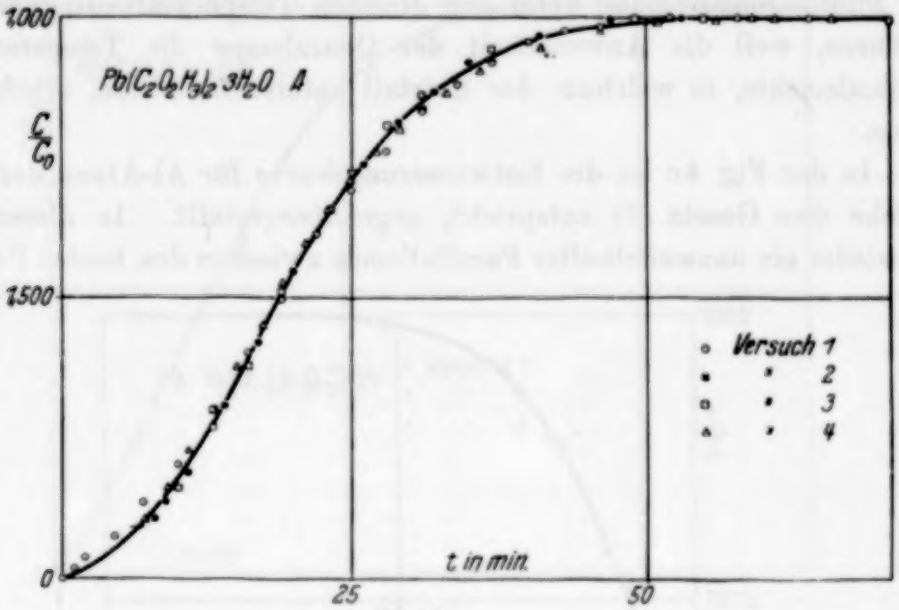


Fig. 5 b.

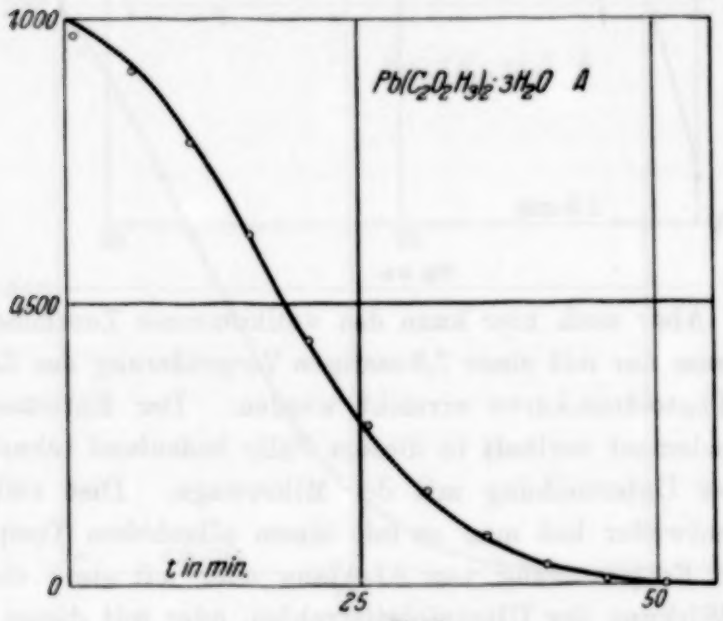


Fig. 5 c.

—— experimenteller Gang der Dehydratation.
○ nach der Gleichung (3) berechnete Werte.

kommenen Entwässerung für $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ kann nicht als ernstliche Einwendung gegen die Tatsache des Zusammenfallens der beiden Prozesse angesehen werden, denn es ist bekannt, daß das Kupfersulfat einen sehr

hohen Temperaturkoeffizienten der Entwässerung hat und daß der Prozeß durch die Lichtwirkung beschleunigt wird. Bei unseren Messungen war es schwierig, die Untersuchung der Entwässerungskurve und der Kurve der Photostromänderung unter den gleichen Temperaturbedingungen auszuführen, weil die Anwesenheit der Quarzlampe die Temperatur des Photoelements, in welchem der Kristall untersucht wurde, erheblich erhöhte.

In der Fig. 4c ist die Entwässerungskurve für Al-Alaun der Kurve, welche dem Gesetz (3) entspricht, gegenübergestellt. In diesem Falle ist wieder ein unzweifelhafter Parallelismus zwischen den beiden Prozessen

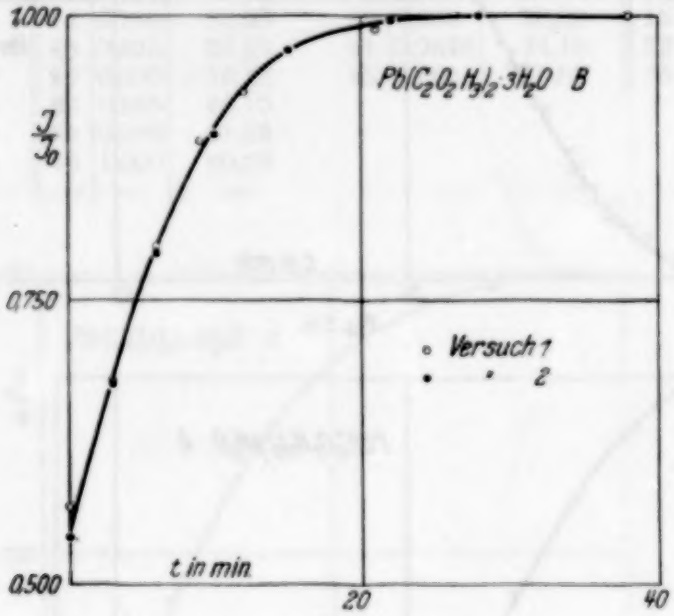


Fig. 6a.

zu beobachten. Aber auch hier kann das vollkommene Zusammenfallen der beiden Prozesse nur mit einer 7,5 maligen Vergrößerung des Zeitmaßstabes für die Photostromkurve erreicht werden. Der Entwässerungsprozeß im Photoelement verläuft in diesem Falle bedeutend schneller als derjenige bei der Untersuchung mit der Mikrowage. Dies zwingt zu der Annahme: entweder hat man es mit einem allzuhohen Temperaturkoeffizienten der Entwässerung von Al-Alaun oder mit einer stark beschleunigenden Wirkung der Ultraviolettstrahlen, oder mit diesen beiden Faktoren zusammen zu tun.

In den Fig. 5c und 6c sind zwei Typen von Kurven für essigsaures Blei dargestellt. Der Typus *A* zeigt ein vollkommenes Zusammenfallen der Entwässerungskurve, welche mit der Mikrowage erhalten wurde, mit der nach Formel (3) berechneten. Der Zeitmaßstab ist in beiden Fällen

der gleiche. Der Typus *B* unterscheidet sich von dem ersteren dadurch, daß der Zeitmaßstab der Photostromkurve um 1,25 mal größer ist als der Maßstab der Kurve, welche mit der Mikrowage erhalten wurde. Die

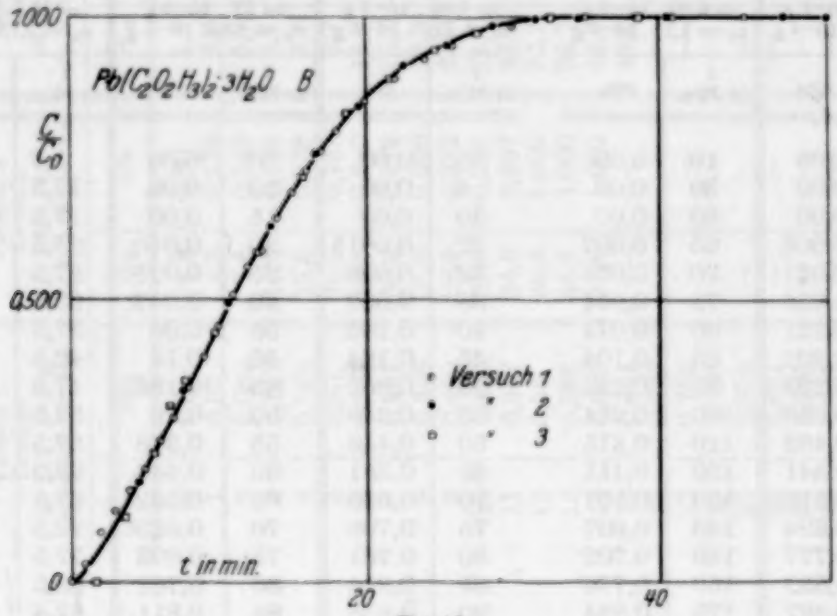


Fig. 6 b.

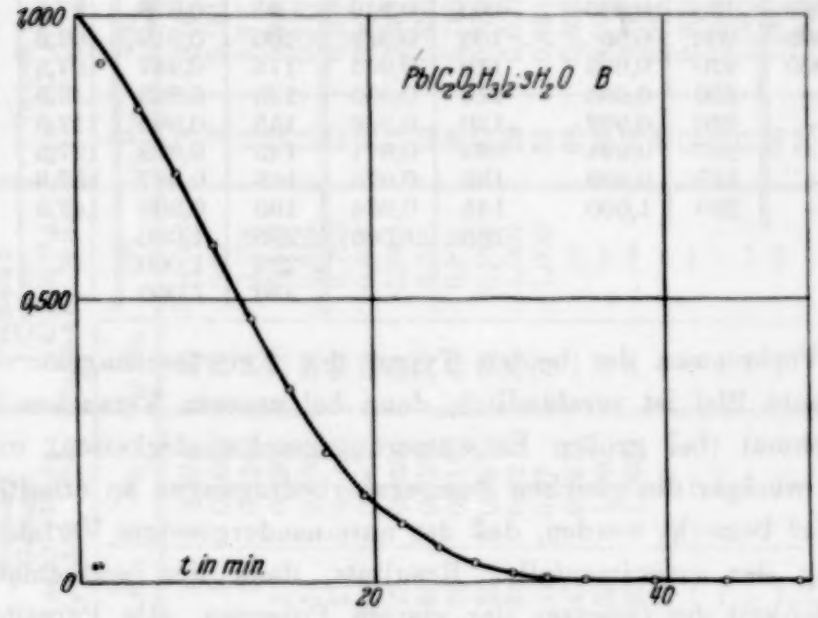


Fig. 6 c.
—— experimenteller Gang der Dehydratation.
○ nach der Gleichung (3) berechnete Werte.

Geschwindigkeit des Prozesses, welcher den Kurven vom Typus *B* entspricht, ist 1,5 mal größer als die Geschwindigkeit des Prozesses, welcher nach den Kurven *A* verläuft.

Tabelle 4.
$CuSO_4 . 5 H_2O$.

Versuch 1 Gewicht $= 3{,}87 . 10^{-3}$ g $c_0 = 6{,}46 . 10^{-4}$ g		Versuch 2 Gewicht $= 6{,}09 . 10^{-3}$ g $c_0 = 1{,}15 . 10^{-3}$ g	
t in Min.	c/c_0	t in Min.	c/c_0
0	0,00	10	0,00
20	0,00	30	0,00
43	0,00	60	0,00
53	0,006	65	0,007
63	0,021	70	0,025
73	0,056	75	0,044
83	0,121	80	0,071
93	0,202	85	0,104
103	0,293	90	0,135
113	0,383	100	0,221
123	0,462	110	0,315
133	0,541	120	0,411
143	0,618	130	0,507
153	0,694	140	0,607
163	0,777	150	0,702
173	0,833	160	0,776
183	0,887	170	0,834
198	0,946	180	0,891
218	0,983	190	0,930
243	1,000	200	0,96
263	1,000	210	0,973
—	—	220	0,985
—	—	230	0,992
—	—	240	0,994
—	—	250	0,999
—	—	260	1,000

Tabelle 5.
$AlK(SO_4)_2 . 12 H_2O$.

Versuch 1 Gewicht $= 9{,}94 . 10^{-5}$ g $c_0 = 2{,}67 . 10^{-5}$ g		Versuch 2 Gewicht $= 22 . 10^{-5}$ g $c_0 = 5{,}66 . 10^{-5}$ g		Versuch 3 Gewicht $= 10{,}2 . 10^{-5}$ g $c_0 = 2{,}73 . 10^{-5}$ g	
t in Min.	c/c_0	t in Min.	c/c_0	t in Min.	c/c_0
0	0,00	0	0,00	5,5	0,00
4	0,00	10	0,00	12,5	0,00
30	0,00	15	0,00	17,5	0,00
32	0,0013	20	0,010	23,5	0,007
33	0,026	25	0,025	27,5	0,026
35	0,052	30	0,047	32,5	0,056
40	0,105	35	0,08	37,5	0,103
45	0,184	40	0,13	42,5	0,159
50	0,262	45	0,186	47,5	0,231
55	0,346	50	0,26	52,5	0,320
60	0,446	55	0,348	57,5	0,410
65	0,551	60	0,446	62,5	0,492
70	0,635	65	0,532	67,5	0,577
75	0,708	70	0,625	72,5	0,646
80	0,761	75	0,693	77,5	0,718
85	0,814	80	0,761	82,5	0,769
90	0,858	85	0,811	87,5	0,820
95	0,890	90	0,849	92,5	0,856
100	0,919	95	0,879	97,5	0,887
105	0,929	105	0,919	102,5	0,923
110	0,945	115	0,947	107,5	0,936
115	0,955	125	0,962	112,5	0,951
120	0,966	135	0,966	117,5	0,961
125	0,971	145	0,978	127,5	0,982
135	0,976	165	0,987	137,5	0,997
145	0,984	180	0,993	147,5	1,000
165	1,000	205	1,000	—	—
—	—	222	1,000	—	—
—	—	230	1,000	—	—

Das Vorkommen der beiden Typen der Entwässerungskurven für das essigsaure Blei ist verständlich, denn bei unseren Versuchen war es doch manchmal (bei großen Entwässerungsgeschwindigkeiten) möglich, mehr oder weniger die gleichen Temperaturbedingungen zu erhalten.

Es muß bemerkt werden, daß das auseinandergesetzte Verfahren die Bearbeitung der experimentellen Resultate, dank der mathematischen Eigentümlichkeit des Gesetzes der vierten Potenzen, alle Parasitströme außer acht zu lassen erlaubt. Die konstanten Parameter der Funktion (2), welche durch diese schädigenden Versuchsfaktoren bedingt werden, fallen heraus, indem sie nur die absolute Größe des Stromgrenzwertes und der Konstante b in (3) verändern. Es muß auch bemerkt werden, daß die zu untersuchende Funktion gegen Versuchsfehler sehr empfindlich ist;

Tabelle 6. $Pb(C_2O_2H_3)_2 . 3H_2O$.

A.

Versuch 1 Gewicht $= 9{,}35 . 10^{-3}$ g $c_0 = 9 . 10^{-4}$ g		Versuch 2 Gewicht $= 6{,}27 . 10^{-3}$ g $c_0 = 6{,}84 . 10^{-4}$ g		Versuch 3 Gewicht $= 6{,}12 . 10^{-3}$ g $c_0 = 6{,}66 . 10^{-4}$ g		Versuch 4 $c_0 = 16{,}7 . 10^{-4}$ g	
t in Min.	c/c_0	t in Min.	c/c_0	t in Min.	c/c_0	t in Min.	c/c_0
0	0,00	6	0,054	10	0,162	7	0,107
1	0,02	8	0,106	13	0,27	9	0,161
2	0,04	9	0,134	16	0,378	11	0,241
4,5	0,078	11	0,190	19	0,499	13	0,301
7	0,138	14	0,308	22	0,619	15	0,377
10	0,204	17	0,421	25	0,725	17	0,453
13	0,30	20	0,547	28	0,807	19	0,527
16	0,404	23	0,655	31	0,863	21	0,597
19	0,512	26	0,738	37	0,945	23	0,656
22	0,614	29	0,815	43	0,976	25	0,710
25	0,696	32	0,867	49	0,998	27	0,759
28	0,760	35	0,92	55	1,000	29	0,800
31	0,836	41	0,97	71	1,000	31	0,834
34	0,880	47	0,997	—	—	33	0,862
37	0,920	53	1,000	—	—	36	0,904
40	0,958	59	1,000	—	—	41	0,947
43	0,978	—	—	—	—	46	0,974
46	1,984	—	—	—	—	51	0,990
52	1,000	—	—	—	—	56	0,994
58	1,000	—	—	—	—	61	1,000
64	1,000	—	—	—	—	66	1,000
—	—	—	—	—	—	71	1,000

B.

Versuch 1 Gewicht $= 13{,}9 . 10^{-3}$ g $c_0 = 9{,}9 . 10^{-4}$ g		Versuch 2 Gewicht $= 7{,}54 . 10^{-3}$ g $c_0 = 6{,}86 . 10^{-4}$ g		Versuch 3 Gewicht $= 6{,}26 . 10^{-3}$ g $c_0 = 6{,}5 . 10^{-4}$ g	
t in Min.	c/c_0	t in Min.	c/c_0	t in Min.	c/c_0
0	0,0	1,3	0,00	1,7	0,0
1	0,03	4,6	0,178	3,7	0,115
2	0,089	7,6	0,340	5,7	0,229
3	0,127	10,6	0,495	6,7	0,304
4	0,164	13,6	0,628	7,7	0,356
5	0,20	16,6	0,757	9,7	0,442
6	0,251	19,6	0,840	12,7	0,578
7	0,291	22,6	0,912	15,7	0,717
8	0,346	25,6	0,950	18,7	0,829
9	0,400	28,6	0,982	21,7	0,890
10	0,455	31,6	0,995	24,7	0,940
11	0,507	34,6	0,997	27,7	0,970
12	0,56	40,6	1,000	30,7	0,992
13	0,586	48,6	1,000	36,7	0,997
14	0,649	51,6	1,000	42,7	1,000
15	0,691	—	—	48,7	1,000
16	0,727	—	—	—	—
17	0,762	—	—	—	—
18	0,798	—	—	—	—
20	0,854	—	—	—	—
22	0,891	—	—	—	—
24	0,925	—	—	—	—
26	0,947	—	—	—	—
30	0,982	—	—	—	—
35	1,000	—	—	—	—
41	1,000	—	—	—	—
46	1,000	—	—	—	—

Tabelle 7.

$CuSO_4 . 5 H_2O$			$AlK(SO_4)_2 . 12 H_2O$			A. $Pb(C_2O_2H_3)_2 . 3 H_2O$			B. $Pb(C_2O_2H_3)_2 . 3 H_2O$		
	c_t/c_0			c_t/c_0			c_t/c_0			c_t/c_0	
t in Min.	beob.	ber. nach Gl. (3)	t in Min.	beob.	ber. nach Gl. (3)	t in Min.	beob.	ber. nach Gl. (3)	t in Min.	beob.	ber. nach Gl. (3)
0	1,000	—	0	1,000	—	0	1,000	—	0	1,000	—
14	1,000	1,000	20	1,000	—	0,75	0,995	0,970	1,8	0,945	0,915
31	1,000	0,999	43	0,830	0,815	5,75	0,92	0,907	4,3	0,835	0,835
48	1,000	0,999	50,5	0,710	0,700	10,75	0,79	0,783	6,8	0,717	0,722
65	0,980	0,980	58	0,575	0,575	15,75	0,615	0,620	9,3	0,59	0,595
82	0,910	0,920	65,5	0,450	0,446	20,75	0,425	0,434	11,8	0,46	0,466
99	0,770	0,800	73,0	0,385	0,380	25,75	0,270	0,284	14,3	0,338	0,340
116	0,615	0,620	80,5	6,240	0,235	30,75	0,155	0,168	16,8	0,235	0,227
133	0,460	0,440	88	0,170	0,172	35,75	0,080	0,087	19,3	0,157	0,151
150	0,310	0,295	95,5	0,112	0,112	40,75	0,035	0,035	21,8	0,102	0,100
167	0,190	0,185	103	0,075	0,074	45,75	0,015	0,010	24,3	0,060	0,060
184	0,100	0,115	110,5	0,052	0,050	50,75	0,002	0,000	26,8	0,032	0,036
201	0,050	0,065	118	0,035	0,032	—	—	—	29,3	0,012	0,015
218	0,020	0,030	125,5	0,022	0,016	—	—	—	31,8	0,002	0,008
235	0,01	0,015	133	0,015	0,004	—	—	—	34,3	0,000	0,000
252	0,002	0,006	140.5	0,010	0,000	—	—	—	39,3	0,000	0,000
269	0,000	0,000	155,5	0,000	0,000	—	—	—	44,3	0,000	0,000
—	—	—	170,5	0,000	0,000	—	—	—	49,3	0,000	0,000

nichtsdestoweniger läßt das Zusammenfallen der experimentellen Resultate mit den theoretischen, wie es aus den oben angegebenen Zeichnungen ersichtlich ist, nichts Besseres erwarten. In der Tabelle 7 sind dieselben experimentellen Resultate mit den nach der Gleichung (3) berechneten zusammengestellt.

Diese Umstände überzeugen uns von der prinzipiellen Richtigkeit der Ausführungen in § 1. Auf Grund unserer Versuche kann man mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Wernersche innere Koordinationssphäre als räumliche Vorstellung eine Realität hat und daß die Geschwindigkeitsabnahme der Elektronen dem Whiddington-Thomsonschen Gesetz folgt, wenn man ein genügend hohes beschleunigendes Potential hat.

Eine ausführlichere Untersuchung dieser Frage ist im Gange.

Moskau, Physikal. Institut der I. Universität, 15. Dezember 1926.

Über Feinstruktur im Funkenspektrum des Caesiums.

Von **A. Filippov** und **E. Gross** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 4. Februar 1927.)

Das Funkenspektrum des Caesiums wird auf Feinstruktur untersucht. Die Struktur der untersuchten Linien wird angegeben.

Die Struktur der Funkenlinien ist bisher sehr wenig bekannt. In seinen Arbeiten „über Bohrs Heliumlinien“ und die Funkenspektren des Aluminiums hat Paschen[1]) die Struktur der Linien He^+ und Al^+ untersucht. Außerdem hat Schüler[2]) gezeigt, daß einige Linien des einfach ionisierten Lithiums kompliziert sind. Über die Struktur der Funkenlinien anderer Elemente, außer den Erdalkalien, ist bisher fast gar nichts bekannt.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die sichtbaren und stärksten Linien im Funkenspektrum des Caesiums auf Feinstruktur untersucht. Das benutzte Stufengitter stammte von A. Hilger in London. Die Anzahl der Stufen betrug 30. Gegen Temperaturveränderungen, welche einen so schädlichen Einfluß auf die Beobachtungen mit dem Stufengitter haben, wurde es durch Einbringen in einen Thermostaten geschützt.

Es gibt verschiedene Methoden zur Erzeugung des Funkenspektrums des Caesiums. Exner und Haschek[3]) benutzten Funken zwischen mit Cs-Salzen getränkten Kohleelektroden und fanden eine Reihe „serienloser“ Linien. Goldstein[4]), welcher das Funkenspektrum „Grundspektrum“ nennt, verwendet Glimmentladung in mit Salz gefüllten Vakuumröhren. Gehlhoff[5]) benutzt Entladungsröhren mit Caesium, welche mit Helium von einigen Millimetern Druck gefüllt sind. Endlich verdampft Dunoyer[6]) Caesium in einem evakuierten Quarzgefäß und bringt es durch eine wechselstromdurchflossene Kupferspirale zum Leuchten.

In den beiden letzten Fällen kann man fast reine Funkenspektren bekommen. Jedenfalls sind die Bogenlinien sehr schwach.

Wir haben in dieser Arbeit die Methode von Gehlhoff verwendet.

---

[1]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916; **71**, 142 und 537, 1923.
[2]) H. Schüler, ebenda **76**, 292, 1925.
[3]) F. Exner und E. Haschek, Wellenlängetabellen. Wien 1903.
[4]) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 963 und 970, 1910.
[5]) G. Gehlhoff, ebenda **13**, 266, 1911.
[6]) L. Dunoyer, Journ. de phys. **3**, 261, 1922.

Das Einschmelzen der Aluminiumelektroden wurde ohne Verwendung von Bleiglas ausgeführt, da dies, nach der Angabe von Gehlhoff, von Caesium sehr bald zerstört wird. Die Kapillare war 8 cm lang und 1,75 mm weit. Der Druck des Heliums in der Röhre betrug 1,5 mm. Die Temperatur des Heizofens, in welchem sich die Röhre befand, war etwa 100°. Die Röhre wurde mit einem Induktor von Klingelfuss und einem Quecksilberstrahlunterbrecher von Siemens und Halske betrieben. Der Primärstrom betrug etwa 2 Amp.

Für die Reinheit des verwendeten Heliums und Caesiums wurde besonders gesorgt. Helium wurde aus Thorionit hergestellt und in der üblichen Weise mit Sauerstoff und mit in flüssiger Luft gekühlter Holzkohle (aus Kokosnußschalen) gereinigt. Das Caesiummetall wurde nach der Methode von Hackspill[1]) im hohen Vakuum aus CsCl und metallischem Calcium hergestellt und zweimal destilliert.

Da es sich herausstellte, daß die von uns untersuchten Linien durch Einschalten von Kapazität und Funkenstrecke sehr wenig an Intensität gewinnen, haben wir ohne diese gearbeitet.

Die Aufnahmen wurden auf mit Pinaverdol sensibilisierten Platten von Wratten-Wainright gemacht. Für den violetten Teil des Spektrums wurden die Platten Wellington verwendet. Die Expositionszeiten betrugen $^3/_4$ bis $4^1/_2$ Stunden.

Die Wellenlängen und die Schwingungszahlen der von uns untersuchten Linien des ionisierten Caesiums sind nach Sommer[2]) folgende:

Tabelle 1.

λ Luft	ν Vakuum	Beobachtete Intensität	λ Luft	ν Vakuum	Beobachtete Intensität
5370,979	18 613,42	7	4603,755	21 715,33	10
5274,044	18 955,52	4	4526,725	22 084,85	7
5249,373	19 044,61	6	4501,525	22 208,49	6
5227,002	19 126,12	8	4435,708	22 538,01	4
4952,835	20 184,84	6	4363,275	22 912,15	6
4830,161	20 697,48	5	4288,350	22 312,46	5
4786,363	20 888,87	4	4264,675	23 141,37	6

Folgende sechs Linien ergaben sich als einfach: 4786, 4502, 4436, 4363, 4288 und 4265.

Alle übrigen Linien sind komplex und weisen eine aus Tabelle 2 zu ersehende Feinstruktur auf.

[1]) M. Hackspill, Recherches sur les métaux alcalins. Paris 1912.
[2]) L. Sommer, Ann. d. Phys. **75**, 163, 1924.

Tabelle 2.

λ		$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$	λ		$\Delta\lambda$	$\Delta\nu$
5371	1.			4953	1.		
	2.	0,040	0,139		2.	0,042	0,171
	3.	0,028	0,097		3.	0,039	0,159
					4.	0,036	0,147
5274	1.						
	2.	0,036	0,129				
	3.	0,032	0,115	4830	1.		
					2.	0,062	0,266
5249	1.				3.	0,030	0,129
	2.	0,037	0,134		4.	0,042	0,180
5227	1.			4604	1.		
	2.	0,049	0,179		2.	0,040	0,189
	3.	0,036	0,132		3.	0,029	0,137
	4.	0,035	0,128		4.	0,022	0,104
	5.	0,024	0,088				
	6.	0,036	0,132	4527	1.		
					2.	0,028	0,137
					3.	0,017	0,083

In der ersten Spalte sind die Wellenlängen der untersuchten Linien λ, in der zweiten die Wellenlängendifferenzen der benachbarten Trabanten $\Delta\lambda$ in Å.-Einheiten, in der dritten die entsprechenden Wellenzahldifferenzen $\Delta\nu$ cm^{-1} angeführt.

Die Intensitäten der Trabanten in jeder Linie unterscheiden sich außer bei der Linie 4830 nicht viel voneinander.

Auch einige andere Linien des ionisierten Caesiums, so z. B. 5043,8, 4870,024, 4763,616, 4277,1 sind komplex.

λ 4277 besteht aus vier Komponenten. Sie erinnert in ihrem Aussehen an die Linien 4604 und 4953. Alle übrigen hier genannten Linien waren auf unseren Platten zu schwach, um sie näher untersuchen zu können. In Fig. 1 sind einige typische von uns erhaltene Feinstrukturen wiedergegeben.

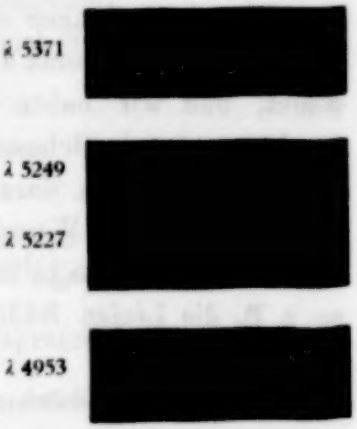


Fig. 1.

Die in den zwei unteren Photographien weiter entfernt liegenden Linien entsprechen der nächsten Ordnung des Stufengitters.

Es ist bekannt, daß die mit einem Stufengitter gewonnenen Ergebnisse nicht eindeutig sind, weil verschiedene Ordnungen sich überdecken. Da die von uns untersuchten Funkenlinien des Caesiums nach den Messungen von Sommer[1]), welche mit Hilfe des großen Konkavgitters des

[1]) L. Sommer, l. c.

Bonner Physikalischen Instituts ausgeführt wurden, einfach sind, ist es höchst unwahrscheinlich, daß die von uns gefundenen Trabanten verschiedenen Ordnungen des Stufengitters angehören.

Alle Bogenlinien des Caesiums, wie auch anderer Alkalien sind einfach.

Da gemäß dem Sommerfeld-Kosselschen Verschiebungssatze[1]) das Funkenspektrum des Cs den gleichen Bau hat wie das Spektrum des Xenons, so darf man in dem letztgenannten Spektrum Feinstrukturen erwarten.

In der Tat finden Gehrcke und Janicki[2]) unter den sichtbaren Bogenlinien des Xenons zwei Linien mit Feinstruktur.

Leider reicht das Beobachtungsmaterial zu genaueren Schlüssen nicht aus. Die von uns beobachteten Linien des ionisierten Caesiums sind offenbar nur die Anfangsglieder der Funkenserien, welchen die ultraroten Bogenlinien des Xenons entsprechen.

In den $\Delta\nu$ für die Trabanten des ionisierten Caesiums scheint eine Gesetzmäßigkeit aufzutreten. Zum Beispiel wiederholt sich die Wellenzahldifferenz rund 0,130 bei den Linien 5274, 5227 und 4830.

Die Abweichungen bleiben innerhalb der Beobachtungsfehler, welche bei unseren Messungen etwa 3 Proz. betrugen.

Das Serienschema des ionisierten Caesiums ist nicht vollkommen bekannt, und wir haben nicht die Möglichkeit, die beobachteten Feinstrukturen in ein Schema einzuordnen.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß einige Linien des Jods, welche von Wood und Kimura[3]) untersucht wurden, denen des ionisierten Caesiums in ihrer Struktur und in ihrem Aussehen ähnlich sind, so z. B. die Linien 5438 und 5407 des J den 4271, 4604 und 4593 des Cs^+.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. D. Roschdestwensky für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

Herrn S. Frisch sind wir für die liebenswürdige Mitteilung der Konstanten des Stufengitters zu bestem Dank verpflichtet.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, Dezember 1926.

---

[1]) A. Sommerfeld und A. Kossel, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 240, 1919.
[2]) E. Gehrcke und L. Janicki, Ann. d. Phys. **81**, 314, 1926.
[3]) R. Wood und M. Kimura, Astrophys. Journ. **64**, 181, 1917.

Dielektrische Untersuchungen an der anisotropen Schmelze des para-Azoxyanisols.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von W. Kast in Freiburg i. Br.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1927.)

Die Änderung der Dielektrizitätskonstanten der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols im Magnetfeld wird in Abhängigkeit von der Feldrichtung untersucht und ihrem absoluten Betrage nach bestimmt. Unter Berücksichtigung der Adhäsion der Schmelze an den Kondensatorplatten lassen sich die Ergebnisse durch die Ornsteinsche Theorie gut darstellen. Der große Wert des magnetischen Moments wird bestätigt.

In einer früheren Arbeit konnte Verfasser [1]) zeigen, daß die anisotrope Schmelze des p-Azoxyanisols und ähnlicher Verbindungen eine Verkleinerung ihrer Dielektrizitätskonstanten aufweist, wenn man ihre Teilchen mittels eines magnetischen Feldes senkrecht zu den Kondensatorplatten richtet. Dieser Effekt wurde in seiner Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke und der Temperatur untersucht.

Die dabei erhaltenen Kurvenscharen lassen sich durch die allgemeine Beziehung

$$\Delta\varepsilon = C(t) \cdot f(H) \tag{1}$$

darstellen. Nach theoretischen Überlegungen von Ornstein [2]) ist in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung

$$\Delta\varepsilon = \frac{2}{3}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\left\{1 - \frac{3\,\mathfrak{Cl}\,b}{b} + \frac{3}{b^2}\right\}, \tag{2}$$

wobei $b = \frac{\mu H}{kT}$ ist. Wegen des kleinen Existenzbereiches der anisotropen Schmelzen ist b praktisch von der Temperatur unabhängig. Aus den Messungen I ergibt sich das magnetische Moment des p-Azoxyanisols

$$\mu_I = 9{,}43 \cdot 10^{-17},$$

also zu rund 10^4 Bohrschen Magnetonen. Dieses Ergebnis deutet Ornstein dahin, daß die Schmelze als Elementarteilchen [kristallähnliche] [3]) Gruppen von etwa 10^4 Molekülen enthält.

Diese Messungen wurden nun in einer Anordnung (II) wiederholt, die es gestattete, das Magnetfeld unter jeden beliebigen Winkel φ zur Plattennormalen des Kondensators zu stellen.

[1]) W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145, 1924 (Messungen I).
[2]) L. S. Ornstein, Ann. d. Phys. **74**, 445, 1924.
[3]) W. Kast, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **7**, 22, 1926.

Die neuen Kurven gehorchen wieder gut der allgemeinen Gesetzmäßigkeit (1). Fig. 1 zeigt eine Kurvenschar, die $\Delta\varepsilon$ für $\varphi = 0^0$ und verschiedene Temperaturen als Funktion der magnetischen Feldstärke darstellt. Als Maß für $\Delta\varepsilon$ sind hier die beobachteten Schwingungszahländerungen des Schwebungstones aufgetragen.

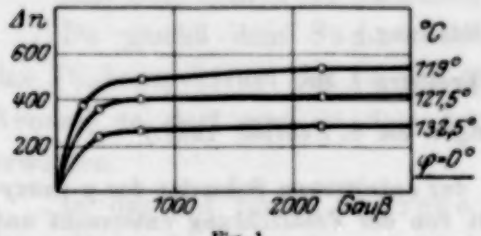


Fig. 1.

Ganz entsprechende Kurvenscharen erhält man nun auch, wenn man die Temperatur konstant hält und die Feldrichtung als Parameter nimmt (Fig. 2). Man kann daher die Beziehung (1) erweitern auf die Form

$$\Delta\varepsilon = C(t) \cdot f(H) \cdot g(\varphi). \qquad (3)$$

Der Verlauf der Funktion $g(\varphi)$ ergibt sich experimentell gleich dem der Funktion ($\cos^2\varphi$ — const).

Das ist nun in bester Übereinstimmung mit den Überlegungen von Prof. Ornstein. Denn danach berechnet sich

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot f(H) \cdot (\cos^2\varphi - \tfrac{1}{3}). \qquad (4)$$

Nach der Feststellung dieser Übereinstimmung muß nun aber auf drei Punkte hingewiesen werden, die eine Ergänzung der theoretischen Vorstellungen notwendig machen.

1. Die neuen Messungen lassen sich sehr gut durch die Funktion $f(H)$ darstellen, aber nur für ein sehr viel größeres magnetisches Moment. Die neuen Kurven fordern:

$$\mu_{II} = 1{,}64 \cdot 10^{-15}.$$

2. Die Theorie verlangt für $g(\varphi)$ für $\varphi = 90^0$ den Wert $-\frac{1}{3}$. Die Versuche ergeben aber einen nur sehr wenig von Null verschiedenen Wert.

3. Bei den neuen Messungen dauerte es nach dem Abschalten des Magnetfeldes immer mehrere Minuten, bis der Ausgangswert der Dielektrizitätskonstanten sich wieder einstellte, während das bei den früheren Messungen stets sozusagen momentan der Fall war.

Ähnliche Versuche von Jezewski[1]) ergaben ebenfalls ein magnetisches Moment von der Größenordnung 10^{-15} und für $\varphi = 90^0$ den Effekt Null.

---

[1]) M. Jezewski, ZS. f. Phys. **40**, 153, 1926. Um seine Messungen durch die Ornsteinsche Funktion $f(H)$ darzustellen, setzt Herr Jezewski in $f(H)$ für verschiedene Temperaturen verschiedene Konstanten ein. Das widerspricht

Diese Erfahrungen werden aber sofort verständlich, wenn man annimmt, daß, ebenso wie es viele optische Beobachtungen[1]) für die begrenzenden Glasplatten ergeben haben, auch hier die Teilchen der Schmelze an den Kondensatorplatten adhärieren. Denn dann wird außer der von Ornstein allein in Rechnung gesetzten Wärmebewegung noch eine parallel zu den Kondensatorplatten gerichtete Kraft der magnetischen Orientierung entgegenwirken. Das muß zur Folge haben, daß, je größer die Adhäsionswirkung ist, um so mehr das magnetische Moment zu klein erscheinen, und um so schneller eine schief zu den Platten gerichtete magnetische Orientierung zerstört werden wird. Weiter werden die Teilchen der Schmelze nun von vornherein zum großen Teile parallel zu den Platten angeordnet sein, so daß ein zu den Platten paralleles Magnetfeld nur noch eine sehr geringe Wirkung ausüben kann. Die Abweichungen der neuen Ergebnisse von den alten wären danach so zu verstehen, daß in der Anordnung I die Adhäsionswirkung viel größer gewesen ist als in der neuen Anordnung.

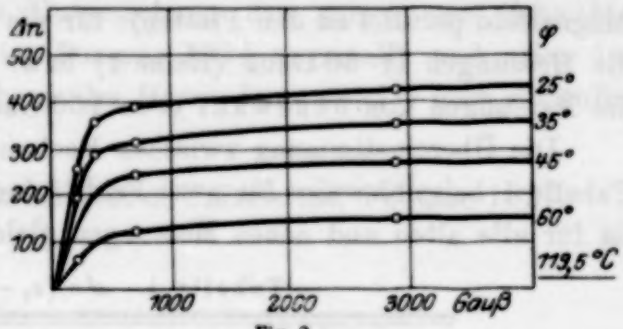


Fig. 2.

Es gelingt nun, unter Einführung einer konstanten, parallel zu den Platten wirkenden Kraft P, aus dem Ornsteinschen Ansatz eine Formel herzuleiten, die die alten wie die neuen Messungen gut darstellt. Die Rechnung ergibt:

$$\Delta\varepsilon = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\cdot\left\{\left[1 - \frac{3\,\mathfrak{Ctg}\,b_1}{b_1} + \frac{3}{b_1^2}\right]\cdot\frac{\mu^2 H^2}{\mu^2 H^2 + P^2 + 2\,\mu H\,.\,P\sin\varphi}\cdot\cos^2\varphi - \left[\left(\frac{1}{b}\,\mathfrak{Ctg}\,b - \frac{1}{b^2}\right) - \left(\frac{1}{b_1}\,\mathfrak{Ctg}\,b_1 - \frac{1}{b_1^2}\right)\right]\right\}\cdot \tag{5}$$

Dabei ist $b = \frac{P}{kT}$ und $b_1 = \frac{K}{kT}$, K die Resultierende aus μH und P.

Solange die Kraft P nicht Null ist, muß man nun allerdings auf eine exakte Bestimmung des magnetischen Moments verzichten. Bei

---

aber der Beziehung (1), auf der die Ornsteinsche Theorie sich aufbaut. — Wenn Herr Jezewski weiter meine Zahlen für „unverständlich" hält, scheint ihm entgangen zu sein, daß diese $\Delta\varepsilon$ in willkürlichen Einheiten und nicht im absoluten Betrage angeben.

[1]) M. G. Friedel, Ann. de phys. **18**, 273, 1922.

den Messungen II, aus denen sich ohne Berücksichtigung der Adhäsion $\mu_{II} = 1{,}64 \cdot 10^{-15}$ ergibt, ist aber P sicher nur klein, so daß man nicht sehr fehlgehen wird, wenn man mit dem dreifachen Werte

$$\mu = 4{,}6 \cdot 10^{-15}$$

(das sind $1{,}5 \cdot 10^5$ Bohrsche Magnetonen) rechnet.

Für die Stärke der Adhäsionswirkung ergibt sich dann (als fingiertes Magnetfeld parallel zu den Platten): für die Messungen I 2300 Gauß, für die Messungen II 50 Gauß (Reihe 1) bzw. 100 Gauß (Reihe 4) und für die Messungen von Jezewski etwa 150 Gauß.

Die Übereinstimmnng zwischen Rechnung und Experiment zeigt die Tabelle 1 beispielsweise für zwei Feldstärken der neuen Meßreihe 4. Sie ist für alle alten und neuen Messungen gleich gut.

Tabelle 1. $\Delta\varepsilon/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$.

φ	Beobachtet			Berechnet
	119° C	127,5° C	132,5° C	
	$H = 725$ Gauß			
0°	0,84	0,84	0,84	0,84
35	0,42	0,50	0,45	0,46
60	0,10	0,13	0,08	0,10
90	− 0,09	− 0,09	− 0,09	− 0,09
	$H = 2250$ Gauß			
0°	0,88	0,88	0,88	0,88
35	0,53	0,52	0,52	0,53
60	0,13	0,12	(0,08)	0,12
90	− 0,10	− 0,10	− 0,10	− 0,10

Über die Art der Adhäsionswirkung kann noch nichts Genaueres gesagt werden. Jedenfalls scheint sie durch schlechte Politur der Platten mehr als durch Verunreinigungen bedingt zu sein. Ein Platinieren der Kondensatorplatten blieb ohne jeden Einfluß. Für die besonders starke Adhäsion in der Anordnung I kann vielleicht die Anwesenheit von Glimmer verantwortlich gemacht werden, die in der Anordnung II vermieden ist.

Tabelle 2.

Temperatur °C	$\varepsilon_1 - \varepsilon_2$
Meßreihe 4	
119	− 0,112
127,5	− 0,091
132,5	− 0,062
Meßreihe 1	
119,5	− 0,110

Der neue Meßkondensator (II) gestattet eine quantitative Auswertung der Beobachtungen, so daß die Anisotropie ($\varepsilon_1 - \varepsilon_2$) für p-Azoxyanisol ihrem absoluten Betrage nach angegeben werden kann (Tabelle 2).

Die Zahlen, die Jezewski ohne Berücksichtigung der Adhäsion angibt, liegen in derselben Größenordnung.

Die Messungen, die diesen Betrachtungen zugrunde liegen, sind im Rahmen einer eingehenderen Untersuchung der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols bereits im Sommer 1924 angestellt und seien im Anschluß an die Veröffentlichung des Herrn Jezewski[1]) hier vorläufig mitgeteilt.

Freiburg i. Br., Physik. Institut d. Universität, Februar 1927.

[1]) M. Jezewski, a. a. O.

Über die Strahlungsreibung in der Quantenmechanik.

Von **Guido Beck** in Wien.

(Eingegangen am 1. März 1927.)

Es wird gezeigt, daß nach der Quantenmechanik ein harmonischer Oszillator im Mittel ebenso abklingt, wie dies nach der klassischen Elektrodynamik infolge der Strahlungsreibung der Fall wäre. Dies führt zu der Vermutung, daß die Quantenmechanik geeignet sei, die Aussagen der klassischen Elektrodynamik in der Weise zu ersetzen, daß die klassischen Gesetze den wahrscheinlichsten Ablauf der Ereignisse beschreiben.

1. Nach der klassischen Elektrodynamik erfährt eine beschleunigte Ladung einen Widerstand, der davon herrührt, daß der Ladungsträger Energie in Form von elektromagnetischen Wellen verliert. Dieser Umstand bedingt eine wesentliche Komplikation der klassischen mechanischen Gleichungen eines geladenen Punktsystems. Es ist nun wiederholt der Ansicht Ausdruck gegeben worden, daß auch in der Quantenmechanik die Strahlungsreibung in der Hamiltonschen Funktion irgendwie zu berücksichtigen sein dürfte. Nun ist es zweifellos, daß die Quantenmechanik in ihrer heutigen Gestalt den Ausstrahlungsvorgang noch nicht vollständig zu beschreiben gestattet. Die quantenmechanischen Relationen sagen z. B. nicht aus, daß bei einem Emissionsprozeß das Wasserstoffatom einen Rückstoß erfährt. Diese Schwierigkeit scheint damit im Zusammenhang zu sein, daß es noch nicht möglich ist, das relativistische Zweikörperproblem zu rechnen; mit einem der klassischen Strahlungsreibung analogen Vorgang hat dies aber nichts zu tun.

2. Im Folgenden wird die Ansicht vertreten, daß es in der Quantenmechanik für die Elementarprozesse selber keine Strahlungsreibung gebe. Es läßt sich nämlich vermuten, daß diejenigen makrophysikalischen Effekte, die klassisch für eine Strahlungsreibung sprechen, bereits von der Quantenmechanik in der jetzigen Gestalt gedeutet werden. Der allgemeine strenge Beweis hierfür ist ziemlich schwierig zu erbringen, hier soll er nur für den einfachsten Fall gegeben werden, nämlich für den gedämpft schwingenden Oszillator. Zu diesem Zweck betrachten wir N gleichartige, lineare, harmonische Oszillatoren, die alle zu Beginn, $t = 0$, sich auf dem n-ten Quantenniveau befinden sollen. Die Gesamtenergie des Systems ist dann

$$E_0 = N \cdot n \cdot h \cdot \nu \text{ [1]}. \qquad (1)$$

[1]) Da wir n groß voraussetzen, können wir hier die Nullpunktsenergie des Oszillators vernachlässigen.

Aus der Quantenmechanik kennen wir dann die Übergangswahrscheinlichkeiten w_i für die Übergänge vom i-ten zum $(i-1)$-ten Niveau. Nach Heisenberg gilt

$$w_i = \varepsilon \cdot i. \tag{2}$$

Es wird nun nach der Verteilung der Oszillatoren auf die verschiedenen Quantenniveaus zu einer beliebigen Zeit t gefragt. N_i sei die Anzahl der Oszillatoren im i-ten Zustand. Wir erhalten dann zu deren Bestimmung folgende Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{dN_n}{dt} &= -w_n W_n, \\ \frac{dN_{n-1}}{dt} &= w_n W_n - w_{n-1} W_{n-1}, \\ \frac{dN_{n-2}}{dt} &= w_{n-1} W_{n-1} - w_{n-2} W_{n-2}. \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die etwas umständliche Integration soll hier nicht explizit wiedergegeben werden. Man erhält unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen $N_n(0) = N$, $N_i(0) = 0$, $i = 0, 1, \ldots n-1$

$$N_{n-i} = W \frac{n!}{(n-i)!\,i!} \left\{ \binom{i}{0} e^{-\varepsilon(n-0)t} - \binom{i}{1} e^{-\varepsilon(n-i+1)t} + \cdots - \cdots \right\} \tag{4}$$

Man erkennt leicht, daß diese Lösung den Anfangsbedingungen genügt. Die Oszillatoren verteilen sich mit der Zeit über alle Niveaus $i < n$ derart, daß immer tiefere Niveaus im Laufe der Zeit am stärksten besetzt sind, und für $t = \infty$ alle Oszillatoren im strahlungslosen Grundzustand sind. Die von den N Oszillatoren emittierte Energie ist offenbar

$$E(t) = \sum_{i=1}^{n} i \cdot h \cdot \nu \cdot N_i \tag{5}$$

Durch Einsetzen von (4) in (5) erhält man

$$E(t) = W \cdot n \cdot h \cdot \nu \sum_{i=1}^{n} \binom{n-1}{n-i} e^{-\varepsilon(n-0)t} \sum_{k=0}^{i} \binom{i}{k} (-1)^k e^{-\varepsilon k t},$$

und daraus nach einiger Rechnung

$$E(t) = E_0 (1 - e^{-\varepsilon t}). \tag{6}$$

Gl. (6), auf einen einzelnen Oszillator bezogen, stellt die wahrscheinlichste Dämpfung eines harmonischen Oszillators dar. Dieses Resultat ist sehr einleuchtend, nach der Quantenmechanik weiß mar ja bekannt-

lich nicht, was ein einzelner Oszillator tun wird, im Mittel bekommt man aber wieder das klassische Resultat.

3. Das oben erhaltene Resultat beinhaltet aber nicht etwa eine Trivialität. Hätten wir anstatt der Heisenbergschen Wahrscheinlichkeiten (2) irgendwelche andere genommen, so wären wir zu einem anderen, nicht mit dem klassischen Resultat übereinstimmenden Ergebnis gekommen. Im Gegenteil, unser Ergebnis scheint, falls sich unsere Vermutung bestätigt, daß es sich hierbei um ein allgemeines Theorem handelt, darauf hinzuweisen, daß die Relationen der Quantenmechanik in einer noch nicht geklärten Beziehung zur Elektrodynamik stehen.

Wien, III. physikalisches Institut der Universität.

Über die Lichtbrechung im reinen Elektronengas.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat.

(Eingegangen am 16. Februar 1927.)

Nach A. Einstein und Leigh Page ist das Brechungsvermögen des reinen Elektronengases ein negatives, weil das Verhalten der freien Elektronen ausschließlich durch die Einwirkung des elektrischen Feldes und durch die Trägheit bedingt sei. Nun hat vor kurzem Gustav Mie die Ansicht geäußert, daß ein isoliertes Elektron, fern von jedem Atom, als „Oszillator" fungieren könne. Sollte Gustav Mie recht haben, so ist die Beweisführung von A. Einstein und Leigh Page natürlich nicht mehr überzeugend.

Der Verfasser hat seinerzeit die Vermutung ausgesprochen, daß der „Einstein-Effekt" durch Refraktion in einer Elektronengaskorona zustande kommen könnte.

Dagegen erwiderten A. Einstein und Leigh Page, daß die Lichtbrechung im reinen Elektronengas eine negative sein müsse (d. h. die Lichtgeschwindigkeit sei im Elektronengas größer als im Vakuum); deshalb könne man auch nicht den „Einstein-Effekt" auf eine solche Weise erklären [1]). Das Elektronengas sei einer Substanz von verschwindend kleiner Eigenfrequenz äquivalent. Das Verhalten der freien Elektronen sei ausschließlich durch die Einwirkung des elektrischen Feldes und durch die Trägheit bedingt. In einem solchen Falle müsse aber das Refraktionsvermögen einen negativen Wert erhalten.

Nun ist vor kurzem Gustav Mie zur Überzeugung gekommen, daß ein isoliertes Elektron, fern von jedem Atom, als „Oszillator" fungieren kann [2]). Das von einem isolierten Elektron absorbierte Lichtquantum wird, nach G. Mie, zur Hebung der „inneren Energie" des Elektrons verbraucht. Ein so „angeregtes" Elektron kann das absorbierte Lichtquantum wieder ausstrahlen.

Auch K. Försterling glaubt, daß ein Elektron das absorbierte Lichtquantum in eine uns unbekannte Form von Energie überführe, und erst danach erfolge die Ausstrahlung [3]).

G. Mies Elektronen haben auch ihr „klassisches Analogon". Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, daß im Heliumkern die Elektronen deformiert sind [4]). Daraus folgt, daß die Elektronen keine absolut starren Kugeln

---

[1]) Astron. Nachr. Nr. 5300, S. 329 ff., 1924.

[2]) ZS. f. Phys. **33**, 34, 1925.

[3]) Phys. ZS. **25**, 316, 1924.

[4]) Vgl. F. W. Aston, Isotope. Autorisierte Übertragung ins Deutsche von Dr. Else Norst-Rubinowicz, S. 108. Leipzig 1923.

sind, sondern daß sie deformiert werden können. Sollte nun ein solches deformiertes Elektron plötzlich von allen äußeren Kräften befreit und sich selber überlassen werden, so würde es Schwingungen vollführen (wie eine erst deformierte und dann plötzlich freigelassene elastische Kugel). Solche Schwingungen müssen aber nach der klassischen Theorie mit Ausstrahlung verbunden sein. Diese Ausstrahlung könnte durch Resonanz elastische Schwingungen in einem anderen Elektron hervorrufen. Will man nun das Brechungsvermögen eines Gases aus elastisch deformierbaren Elektronen nach der klassischen Theorie berechnen, so darf man keineswegs annehmen, daß hier nur ausschließlich die Trägheit und das elektrische Feld maßgebend seien: man muß ja noch die elastischen Kräfte der Elektronendeformation in Betracht ziehen.

Sollte also G. Mie recht haben, daß ein isoliertes Elektron als Vibrator fungieren kann, so ist die Beweisführung von A. Einstein und von Leigh Page nicht mehr überzeugend.

Die Theorie von G. Mie kann freilich noch nicht als absolut sicher betrachtet werden; sie ist aber bis jetzt auch noch nicht einwandfrei widerlegt worden.

Auf Grund alles Gesagten glaube ich den Schluß ziehen zu dürfen, daß es noch eine offene Frage sei, ob das Brechungsvermögen des reinen Elektronengases negativ oder positiv ist.

Dorpat, den 14. Februar 1927.

Dritte Bemerkung zu der Arbeit des Herrn G. Szivessy: „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten“ [1]).

Von **W. Kast** in Freiburg i. Br.

Nach der letzten abschließenden Mitteilung [2]) des Herrn Szivessy sei es mir gestattet, noch einmal Zweck und Ergebnis der Diskussion zusammenzufassen.

1. Herr Szivessy spricht in seiner Arbeit von einer statischen Messung in der offenbaren — und, wie ich in meiner ersten Bemerkung gezeigt habe, falschen — Auffassung, daß bei seiner Methode der innere Widerstand der Schmelzen ganz belanglos ist.

2. Eine ganz andere und erst in der Diskussion angeregte Frage ist es, ob die Methode des Herrn Szivessy geeignet ist, bei ballistischer Beobachtung, also unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit der Schmelzen, über die Bornsche Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten zu entscheiden.

Der von Svedberg angegebene Wert der Leitfähigkeit (z. B. p-Azoxyanisol $\sim 5 \cdot 10^{-8}$) läßt das zunächst möglich erscheinen. Nach Beobachtungen des Verfassers [3]) kann die Leitfähigkeit aber erheblich höher sein (bis $\sim 4 \cdot 10^{-6}$), sei es durch Zersetzung der heißen Schmelze beim Vorhandensein einer größeren freien Oberfläche oder durch chemische Umsetzung mit den Kondensatorplatten [4]). Eine Veränderung der Leitfähigkeit je nach der experimentellen Anordnung oder der Häufigkeit und Dauer der Aufschmelzungen kann bei diesen komplizierten Verbindungen ja auch nicht wundernehmen. Um über die Möglichkeit ballistischer Beobachtung in seiner Apparatur zu entscheiden, mußte Herr Szivessy demnach erst den Beweis erbringen, daß die Leitfähigkeit der Schmelzen in seiner Anordnung hinreichend klein ist.

---

[1]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **34**, 474, 1925.
[2]) G. Szivessy, ebenda **40**, 477, 1926.
[3]) W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145, 1924.
[4]) D. Vorländer, Chem. Kristallographie der Flüssigkeiten. Leipzig 1924.

Wie aus seiner letzten Mitteilung hervorgeht, hat Herr Szivessy nunmehr selbst Leitfähigkeitsmessungen angestellt und dadurch — wie ich als Ergebnis der Diskussion hier feststellen möchte — seine Messungen zu einem wirklichen Kriterium der Bornschen Dipoltheorie ergänzt, denn da er bei seinen Messungen die von Svedberg angegebene Leitfähigkeit bestätigt findet, müssen seine Versuche jetzt als Beweis gegen die Bornsche Dipoltheorie anerkannt werden[1]).

[1]) Das gilt natürlich nur, wenn die geometrischen und zeitlichen Verhältnisse der Leitfähigkeitsmessungen denen in der zur Diskussion stehenden Anordnung entsprechen. Jedoch soll diese Frage hier nicht noch angeschnitten werden, obwohl die letzte Mitteilung des Herrn Szivessy darüber nichts erkennen läßt.

Zur Deutung der Molekelspektren. II.

Von **F. Hund**, zurzeit in Kopenhagen.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Februar 1927.)

Unter Benutzung der in einer vorangegangenen Arbeit gegebenen Grundlagen für eine Systematik der Molekelspektren werden eine Reihe Eigenschaften solcher Spektren theoretisch untersucht. Eine früher gegebene Übersicht über die Feinstrukturen wird in die Betrachtung eingegliedert und ergänzt; dabei wird die Übereinstimmung mit einer von Mulliken und Birge empirisch gefundenen Systematik gezeigt, diese letztere also theoretisch begründet. Die Regeln zur Aufstellung des Termschemas einer Molekel mit zwei ungleichen Kernen und die Kombinationsregeln werden untersucht; als Beispiele dienen die Spektren von BO, CO^+, CN, CO, CaH. Bei Molekeln mit zwei gleichen Kernen hat man auf die Symmetrie der stationären Zustände in bezug auf die Kerne zu achten. Man erhält so eine Erklärung für gewisse empirisch gefundene Kombinationsregeln und vor allem (wie zum Teil schon Heisenberg gezeigt hat) für die verschiedenen Arten des Intensitätswechsels in Banden. Als Beispiel eines Termschemas wird das der tiefen Terme der H_2-Molekel angegeben. Die Betrachtungen ermöglichen eine theoretische Ableitung des Verlaufs der spezifischen Wärme des Wasserstoffs. Dabei ergibt sich die Möglichkeit, auch für Protonen nur die Existenz eines der beiden Termsysteme verschiedener Symmetrie anzunehmen; man muß aber (im Gegensatz zu Elektronen) gerade das symmetrische Termsystem als existierend voraussetzen.

In einer vorangegangenen Arbeit wurden einige Grundlagen für eine Systematik der Molekelspektren gegeben [1]). Der wichtigste Punkt war dabei die Möglichkeit einer adiabatischen Zuordnung aller Elektronenterme einer zweiatomigen Molekel zu den Termen zweier Atome oder Ionen, die durch Auseinanderführen der Kerne entstehen. Für die Deutung mancher Eigenschaften der Spektren ist auch die andere Möglichkeit wichtig, die Terme der Molekel den Termen eines Gebildes zuzuordnen, das entsteht, wenn man die beiden Kerne zusammenfallen läßt. Im folgenden sollen nun Anwendungen gemacht werden auf die Spektren von Molekeln. Dafür ist es nötig, noch einmal kurz auf die früher [2]) schon behandelte Rolle des Drehimpulses s der Elektronen zurückzukommen. Dann wird die Systematik der Spektren von Molekeln mit zwei ungleichen Kernen behandelt und dann als Hauptpunkt die Systematik der Spektren von Molekeln mit zwei gleichen Kernen.

---

[1]) F. Hund, Zur Deutung der Molekelspektren. I. ZS. f. Phys. **40**, 742, 1927, im folgenden kurz mit 1927 I, bezeichnet.

[2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926, im folgenden kurz mit 1926 bezeichnet.

Feinstruktur in Molekelspektren.

In der Systematik der Atomspektren können wir eine Grobstruktur und eine Feinstruktur unterscheiden, indem wir unter der letzteren den Einfluß der Drehimpulse s der Elektronen verstehen. Bei dieser Festlegung der Begriffe gehört der Abstand entsprechender Terme aus verschiedenen Multiplizitätssystemen (z. B. Singulett-Triplett-Abstand bei Erdalkalien) zur Grobstruktur, da er, wie Heisenberg[1]) gezeigt hat, sich ohne Berücksichtigung von s durch eine Resonanz der Elektronen ergibt. Die Einführung des s bewirkt die Multiplettaufspaltung; sie ist ferner notwendig zur Bestimmung der wirklich auftretenden Terme (aus der Gesamtheit der durch Lösung des quantenmechanischen Problems sich ergebenden); es treten nur die auf, deren Eigenfunktionen in je zwei Elektronen antisymmetrisch sind [d. h. bei Vertauschen je zweier Elektronen das Vorzeichen ändern][2]).

Für Molekelspektren gilt ganz entsprechendes. Denn die Möglichkeit, den Einfluß der Drehimpulse s als Feinstruktur abzutrennen, beruht nur auf der schwachen Kopplung der s mit den übrigen Größen. Da wir keinerlei Anzeichen einer elektrischen Wechselwirkung der s haben, muß die Wechselwirkung magnetischer Art und von der gleichen Größenordnung wie in einem Atom von gleicher Kernladung sein[3]). Wir erhalten also auch hier eine Grobstruktur und eine Feinstruktur der Elektronenterme. Letztere ist vielfach von ähnlicher Größenordnung wie die durch Kernschwingung und Rotation bedingte Struktur.

Der Feinstrukturtypus eines Molekelterms hängt von zwei Quantenzahlen ab. Die eine — wir nennen sie i_l — entspricht dem Gesamtdrehimpuls der Elektronen um die Kernverbindung und kann 0, 1, 2 ... sein; die andere s entspricht dem Gesamt-Kreiseldrehimpuls der Elektronen und ist 0, 1, 2 ... bei gerader Zahl von Elektronen, $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ ... bei ungerader Zahl von Elektronen. Es ergeben sich theoretisch folgende Term-Feinstrukturtypen[4]):

1. $i_l = 0$.

a) $s = 0$. Zu jeder Rotationsquantenzahl gehört nur ein Term. Die Rotationsenergie ist $Bp(p+1)$, wo $p = 0, 1, 2 \ldots$ ist.

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926 und **41**, 239, 1927.

[2]) W. Heisenberg, l. c. und P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

[3]) Empirisch ist diese Tatsache schon länger bekannt; vgl. 1926, S. 659 f.

[4]) Für die Einzelheiten vgl. 1926.

b) $s > 0$. Die Rotationsenergie ist in erster Näherung $Bp^*(p^* + 1)$, wo $p^* = 0, 1, 2 \ldots$ ist und den Drehimpuls der Kernrotation angibt. Mit zunehmender Rotation tritt eine feine Aufspaltung in $2s + 1$ Komponenten auf. Der Grund ist eine Wechselwirkung des Drehimpulses s mit der Rotation der Kerne (wobei die Komponente p_s von s in der Richtung der Rotationsachse die Werte $s, s - 1 \ldots - s$ hat).

2. $i_l > 0$.

a) $s = 0$. Die Rotationsenergie ist in erster Näherung $Bp(p + 1)$, wo $p = i_l, i_l + 1, i_l + 2 \ldots$ ist und den Drehimpuls des ganzen Systems

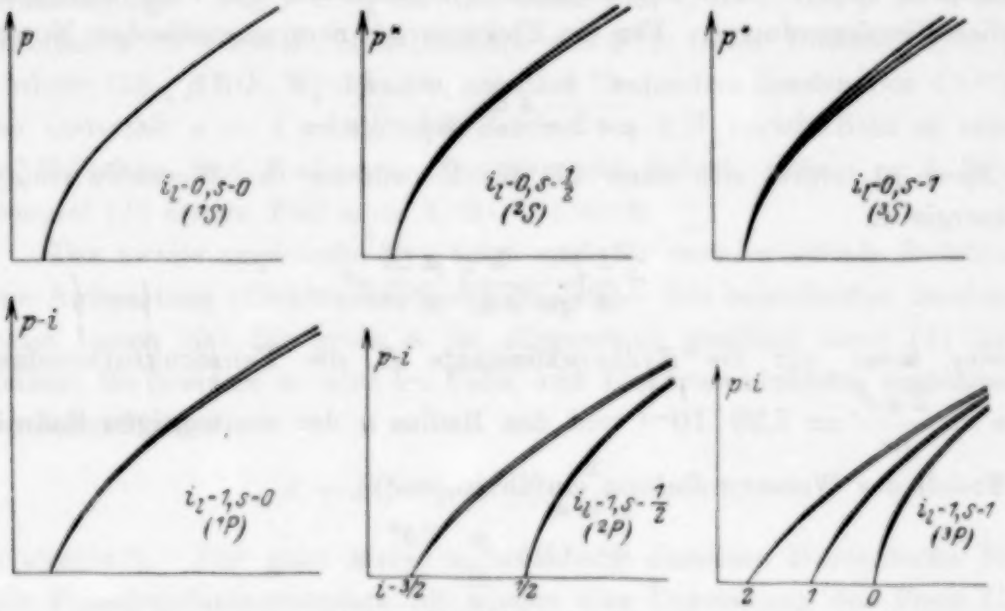


Fig. 1. Bandenterm-Typen.

angibt. Mit zunehmender Rotation tritt eine ganz schwache Dublettspaltung auf. Der Grund ist eine Wechselwirkung der Elektronenbewegung mit der Rotation der Kerne.

b) $s > 0$. Auch ohne Rotation ist eine Aufspaltung in $2s + 1$ Terme vorhanden. Für kleine p ist die Rotationsenergie $Bp(p + 1)$, wo $p = i, i + 1, i + 2 \ldots$ und $i = i_l + i_s$ (i_s Komponente von s in der Richtung der Kernverbindung) ist. Bei zunehmender Rotation spaltet noch jeder Term in zwei auf.

Die Unterschiede der einzelnen Typen werden am besten an einer Figur deutlich. Fig. 1 stellt die Rotationsenergie als Funktion einer Rotationsquantenzahl p^* dar (im Falle 1a und 2a ist $p^* = p$, im Falle 2b ist $p^* = p - i_s$ gewählt); im Falle 2b ist die Änderung der Kopplungsverhältnisse für große p^* berücksichtigt.

Zu diesen schon früher gemachten Angaben ist noch eine Betrachtung nachzutragen über die Größenordnung der durch die Wechselwirkung von s mit der Kernrotation im Falle $i_l = 0$ hervorgerufenen Aufspaltung. Die rotierenden Kerne erzeugen ein Magnetfeld, das für den Fall gleicher Kerne im Drehungsmittelpunkt durch

$$\mathfrak{H} = \frac{e}{Mc}\frac{h}{2\pi}\frac{Z}{r^3}\mathfrak{p}^*$$

gegeben ist, wo M die Kernmasse, r der halbe Kernabstand, Z eine Art effektiver Kernladung und $\mathfrak{p}^*$ der Drehimpuls der Kernrotation ist. An anderen Stellen bzw. bei ungleichen Kernen hat das Feld wenigstens diese Größenordnung. Für ein Elektron mit dem magnetischen Moment

$$\frac{e}{\mu c}\frac{h}{2\pi}s = \frac{e}{2\mu c}\frac{h}{2\pi}$$

(Masse μ), ergibt sich dann die Größenordnung der Wechselwirkungsenergie zu

$$\pm\frac{1}{2}\left(\frac{e}{\mu c}\frac{h}{2\pi}\right)^2\frac{\mu}{M}\frac{Z}{r^3}p^*,$$

oder, wenn wir die Rydbergkonstante R, die Feinstrukturkonstante $\alpha = \frac{2\pi e^2}{hc} = 7{,}29 \cdot 10^{-3}$ und den Radius a der einquantigen Bahn im Modell des Wasserstoffatoms einführen, zu [1])

$$\pm\alpha^2 Rh \cdot \frac{\mu}{M} \cdot \frac{Za^3}{r^3} \cdot p.$$

Für den Abstand $\Delta\nu$ der Dublettaufspaltung im Falle $i_l = 0$, $s = \frac{1}{2}$, ergibt sich also

$$\frac{\Delta\nu}{p} = 2\alpha^2 R \cdot \frac{\mu}{M} \cdot Z',$$

wo Z' eine Zahl von der Größenordnung von Z ist.

Bei den Banden [2]) von N_2^+ hat $\frac{\Delta\nu}{p}$ die Größenordnung $0{,}01\ \mathrm{cm}^{-1}$, dies gibt für Z' den Wert 22.

---

[1]) Zum Vergleich sei angegeben, daß die Formel für die Aufspaltung des Alkalidubletts

$$\pm\frac{1}{2}\alpha^2 Rh\frac{\overline{Za^3}}{r^3} \cdot l$$

ist, wo r den Abstand vom Elektron und Kern und das Überstreichen den zeitlichen Mittelwert bedeutet.

[2]) M. Fassbender, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924.

Die empirische Bandenforschung kennt im wesentlichen zwei Feinstrukturtypen der Terme[1]). Zum einen Typ gehören die Terme, die für verschwindende Rotation einfach sind. In erster Näherung werden sie häufig in der Form

$$A + B(m + \varepsilon)^2 \tag{1}$$

geschrieben, wo m die Werte 0, 1, 2... durchläuft und ε einen der Werte $\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \cdots$ hat. Eine etwa bei höheren Rotationskernen auftretende Dublettaufspaltung wird oft durch die Formel

$$A + B(m + \varepsilon)^2 \pm \delta(m + \varepsilon) \tag{2}$$

berücksichtigt. Für $\varepsilon = \frac{1}{2}$ ist dies unser Fall $i_l = 0$, mit $\delta = 0$ der Unterfall $s = 0$ (CuH-, HCl-Banden), mit $\delta \neq 0$ der Unterfall $s = \frac{1}{2}$ (violette CN-, β BO-, N_2^+-Banden, negative Deslandres-Banden von CO^+). Der Unterfall $s = 1$ scheint bei Banden von NH verwirklicht zu sein, die Hulthén und Nakamura[2]) untersucht haben. Für $\varepsilon = \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \cdots$ bedeutet (1) unsern Fall $i_l = 1, 2 \cdots$, $s = 0$.

Der zweite empirische Typ zeigt auch für verschwindende Rotation eine Aufspaltung (Elektronenterm-Multiplett). Die betreffenden Bandenterme lassen sich für große m im allgemeinen genähert durch (1) darstellen; für kleinere m wird im Falle von Elektronendubletts manchmal die Darstellung

$$A + B(m + \varepsilon)^2 \pm \frac{\alpha}{m + \varepsilon} + \cdots$$

gebraucht[3]). Für ganz kleine m lassen die einzelnen Bandenterme für jede Feinstrukturkomponente oft wieder eine Darstellung der Form (1) zu; es kommen hier aber (wenn man $m = 0, 1, 2 \ldots$ zählt) die Werte $\varepsilon = 1, \frac{3}{2}, 2, \frac{5}{2} \cdots$ vor. Dieser zweite empirische Bandentyp ist unser Fall $i_l > 0$, $s > 0$ (Anfangsterm der roten CN- und α BO-Banden, einige Terme von N_2-, CO-, ZnH-, CdH- und HgH-Banden).

Mulliken und Birge[4]) haben neuerdings eine empirische Klassifikation der Bandenterme eingeführt, die genau unserer theoretisch gefundenen entspricht. Sie führen die Termbezeichnungen ^1S, ^1P, $^1D \ldots$,

---

[1]) Besonders durch Arbeiten von Mecke, Mulliken und Birge sichergestellt.

[2]) E. Hulthén und S. Nakamura, Nature **119**, 235, 1927.

[3]) Man sollte doch aufhören, solche Banden in der Form

$$A + B(\sqrt{m^2 - \sigma^2} + \varrho)^2 + \cdots$$

zu schreiben und σ eine physikalische Bedeutung zu geben.

[4]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925 und spätere Arbeiten. R. T. Birge, Nature **117**, 300, 1926.

^2S, ^2P, ^2D... ein. Mulliken[1]) gibt eine genaue Darstellung der Eigenschaften dieser Terme, und es zeigt sich, daß die S-Terme genau unsere Terme mit $i_l = 0$ sind, die P-Terme $i_l = 1$ und die D-Terme $i_l = 2$ haben und daß der links oben angeführte Index unser $2s + 1$ ist[2]). Die Buchstaben S, P, D... sind also in anderem Sinne gebraucht, als bei Atomtermen und ein S-(P-, D-...) Term einer Molekel mit einer gewissen Zahl äußerer Elektronen braucht bei Zusammenführen der Kerne nicht in einen S-(P-, D-) Term eines Atoms mit der gleichen Zahl äußerer Elektronen adiabatisch überzugehen.

Die Bandenlinien ergeben sich leicht aus den Termen[3]). Man hat zu beachten, daß sowohl für die Drehimpulsquantenzahl p^* der Kerne (im Falle 1b), wie für den Gesamtdrehimpuls p (im Falle 1a, 1b, 2) die Auswahlregel $\Delta p^* = 0, \pm 1$ und $\Delta p = 0, \pm 1$ gilt; bei Kombinationen zwischen zwei 1a-Fällen tritt nur $\Delta p = \pm 1$ auf[4]). Ferner gilt $\Delta i = 0$ für Kombinationen zwischen zwei 2b-Fällen ($^2P - {}^2P$, $^2P - {}^2D$, $^3P - {}^3P$, ... nach Mulliken) und $\Delta p_s = 0$ für Kombinationen zwischen zwei 1b-Fällen ($^2S - {}^2S$, $^3S - {}^3S$, ...). Wir haben hier den gleichen Fall wie beim Zeemaneffekt oder Starkeffekt der Atome in starken Feldern, wo $\Delta m_s = 0$ ist. Es liegt das daran, daß zwischen der Bewegung des Elektronenschwerpunkts und der Elektronenachse nahezu keine Kopplung besteht.

Die verschiedenen Kombinationstypen unterscheiden sich charakteristisch durch die Zahl der Lücken zwischen positivem und negativem Zweig[5]). Einen besonders auffallenden Bau haben Kombinationen, bei

---

[1]) R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. **12**, 144 u. 151, 1926; Phys. Rev. **28**, 481 u. 1202, 1926.

[2]) Soweit Mulliken seine Größe σ nicht aus der Kramers-Paulischen Formel bestimmt, sondern aus der Größe der Lücken zwischen positiven und negativen Zweigen, entsprechen seine Definitionen den oben und früher (ZS. f. Phys. **36**, 657, 1926) gegebenen.

[3]) Vgl. F. Hund, 1926.

[4]) Diese Kombinationsbeschränkung ist schon lange bekannt. Sie kann folgendermaßen begründet werden. Eine Kombination mit $\Delta p = 0$ hängt mit dem elektrischen Moment in der Richtung der Rotationsachse zusammen, in dem Fall 1a also mit einem elektrischen Moment senkrecht zur Kernverbindung. Dieses ist aber Null, da die Eigenfunktionen der kombinierenden Terme keine Knotenebenen haben, die die Kernverbindung enthalten und somit

$$\int \psi_1 \psi_2 f \, d\Omega$$

verschwindet, wenn f eine Koordinate senkrecht zur Kernverbindung ist.

[5]) Einige Fälle sind bei R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 1202, 1926 angegeben.

denen $s > 0$ ist und i_l von 0 auf 1 oder von 1 auf 0 springt ($^2S - {}^2P$, $^3S - {}^3P$, ...). Mulliken[1]) weist darauf hin. Wir wollen den Fall $s = {}^1/_2$, $i_l = 1 \to 0$, $i_z = {}^1/_2$ im Anfangsterm ($^2P_{3/2} - {}^2S$) auch in unserer Schreibweise behandeln. Zwischen der Folge der Anfangsterme

$$A' + B' p' (p' + 1), \quad p' = {}^3/_2, {}^5/_2, \ldots$$

(die mit zunehmendem p eine feine Dublettstruktur zeigen können) und der Folge der Endterme

$$A'' + B'' p^{*''} (p^{*''} + 1), \quad p^{*''} = 0, \quad 1, \quad 2, \ldots,$$
$$p'' = {}^1/_2, {}^3/_2, {}^5/_2, \ldots,$$
$$ {}^1/_2, {}^3/_2, \ldots$$

erhalten wir mit $\Delta p = 0, \pm 1$ folgende Kombinationen ($m = 0, 1, 2, \ldots$)

$$\left.\begin{aligned} p' &= p'' + 1 = p^{*''} + {}^3/_2, \quad \nu = (\nu_0 + 4B'') + 3B''m + \cdots \\ p' &= p'' + 1 = p^{*''} + {}^1/_2 \\ p' &= \quad p'' \quad = p^{*''} + {}^1/_2 \end{aligned}\right\} \quad \nu = (\nu_0 + B'') \quad + \quad B''m + \cdots$$

$$\left.\begin{aligned} p' &= \quad p'' \quad = p^{*''} - {}^1/_2 \\ p' &= p'' - 1 = p^{*''} - {}^1/_2 \end{aligned}\right\} \quad \nu = \quad \nu_0 \quad - \quad B''m + \cdots$$

$$p' = p'' - 1 = p^{*''} - {}^3/_2, \quad \nu = (\nu_0 + B'') \quad - 3B''m + \cdots,$$

wo

$$\nu_0 = A' - A'' - {}^1/_4 B''$$

gesetzt ist.

Solche verwickelten Banden sind in der Tat beobachtet[2]) und geben eine starke Stütze für die Klassifikation der Bandenterme mit i_l und s.

Die Anwendung der oben gegebenen Auswahlregeln auf die Termtypen gibt in vielen Fällen eine etwas verwickeltere Aufspaltung der Bandenlinien als beobachtet. So ergibt sich theoretisch z. B. für Kombinationen $i_l \neq 0$, $\Delta i_l = 0$ ($P - P$, $D - D$), bei denen die Terme feine Dubletts zeigen, im ganzen eine Linienaufspaltung in feine Tripletts Es sind aber nur Dubletts beobachtet. Auf diesen Fall, der mit einem eigenartigen Überkreuz-Kombinieren in den Nullzweigen verknüpft ist gehen wir später bei der Betrachtung der Molekeln mit gleichen Kernen ein.

Molekeln mit zwei ungleichen Kernen.

Qualitatives Termschema. Man erhält einen Überblick über die Mannigfaltigkeit und genähert auch über die Lage der Terme einer

---

[1]) R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. **12**, 151, 1926.

[2]) Bei ZnH, CdH u. HgH, vgl. E. Hulthén, Über die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektren, siehe Fig. 5, S. 28. Lund 1923. R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. **12**, 151, 1926.

zweiatomigen Molekel, wenn man einerseits die Terme betrachtet, die auftreten, wenn die Kerne weitgetrennt sind, andererseits die Terme, die auftreten, wenn die Kerne nahe beieinander liegen und den adiabatischen Übergang zwischen diesen Grenzfällen betrachtet[1]). Es genügt dabei, mit der Annäherung der Kerne so weit zu gehen, daß die Bahnen der inneren Elektronen noch nicht wesentlich von Bahnen abweichen, die nur um einen der Kerne laufen, während die äußeren Bahnen schon genähert solche sind, die auftreten, wenn man in einem Atom den Kern durchteilt und die Teile etwas auseinander führt.

Für die qualitative Beschreibung des genannten adiabatischen Übergangs ist es wichtig, ob dabei Überschneidungen von Termen vorkommen oder nicht. Bei einem hinreichend allgemeinen mechanischen Problem bedeutet das Zusammenfallen zweier Terme so außerordentlich viel, daß dieser Fall sich nicht durch Änderung eines einzigen Parameters wird herstellen lassen[2]). Nur wenn das mechanische System besondere Eigenschaften hat, treten solche Fälle auf. Wenn z. B. eine Koordinate abseparierbar ist (Azimut um den Drehimpuls eines freien Systems, Azimut um die Kernachse im Zweizentrenproblem oder um die Richtung eines homogenen äußeren Feldes eines sonst freien Systems), so können sich Terme schneiden. In diesem Falle verliert der Begriff der adiabatischen Zuordnung seinen Sinn. Tatsächlich wird aber ein Übergang in der Weise erfolgen, daß der Wert der der Separationskoordinate entsprechenden Quantenzahl (j des freien Systems, i im Zweizentrenproblem, m im äußeren Feld) erhalten bleibt.

Eine andere Eigenschaft eines mechanischen Systems, die zu Termüberschneidungen führen kann, ist die Gleichheit von Partikeln (Elektronen, Kernen). Sie hat zur Folge, daß verschiedene Termsysteme auftreten, die nicht miteinander kombinieren und deren Eigenfunktionen eine bestimmte Art Symmetrie in den gleichen Partikeln haben. Beim Zusammenfallen von Termen ist die Zuordnung so zu machen, daß der Symmetriecharakter gewahrt bleibt[3]). Es sei jetzt also die Hypo-

---

[1]) Vgl. 1927, I.

[2]) Es ist klar, daß eine genaue Formulierung und ein Beweis dieses Satzes notwendig wäre.

[3]) Zur Erläuterung sei ein Analogon angeführt. Den Einfluß der Separierbarkeit und der Symmetrie sehen wir, wenn wir eine rechteckige achsenparallele Membran, deren Ausdehnung in der x-Richtung größer sei als in der y-Richtung, unter Beibehaltung der Rechtecksgestalt und der Achsenparallelität in ein Rechteck überführen, dessen Ausdehnung in der y-Richtung größer ist. Die Schwingung, die nur eine Knotenlinie parallel zur x-Achse hat, und die Schwingung,

these aufgestellt, daß nur dann Überschneidungen von Termen auftreten, wenn sie durch Symmetrie des Systems in den Partikeln oder durch Separierbarkeit gefordert sind. Dort wo eine Koordinate nur näherungsweise abseparierbar ist, wird es trotzdem nützlich sein, die Zuordnung so zu machen, als sei sie streng abseparierbar (vgl. die Überlegung in I, S. 751).

Bei Molekeln werden wir der Einfachheit wegen mit dem Fall beginnen, bei dem der Einfluß von s nur eine kleine Aufspaltung ergibt, also dem Fall, der den normalen Multipletts in Atomen entspricht. Dann ist die Wechselwirkung der Bewegungen der Elektronenschwerpunkte fast unabhängig von den magnetischen Momenten der Elektronen. Das bedeutet aber im Sinne der oben angegebenen Zuordnungsregel, daß die Quantenzahlen i_l und i_s (die den Drehimpulsen um die Kernachse entsprechen) bei der Zuordnung sich nicht ändern dürfen. Außerdem ist der Symmetriecharakter in den Elektronen zu beachten, den die Eigenfunktionen haben, wenn man den Einfluß von s wegläßt. (Nach Hinzufügung von s haben ja alle wirklich auftretenden Terme antisymmetrische Eigenfunktionen.) Heisenberg[1]) hat die auftretenden Symmetriesysteme für zwei und drei Elektronen untersucht. Im ersten Fall gehören die Terme, die nach Zufügung von s Tripletts werden, zu einem, die, die nach Zufügung von s Singuletts werden, zum anderen System. Bei drei Elektronen gehören die Terme, die Quartetts werden, zu einem System. Die Dubletts werden durch Kombinationen von Termen zweier anderer Symmetriesysteme gebildet. Bei mehr als drei Elektronen gehören jedenfalls Terme verschiedener Multiplizität zu verschiedenen Symmetriesystemen. Wir erhalten die Zuordnungsregel, daß außer i_l und i_s auch s (also die Multiplizität) ungeändert bleibt.

Diese letzte Vorschrift bedeutet (wegen der vektoriellen Addition der s), daß bei der Zuordnung der Molekelterme zu Termen zweier Atome oder Ionen ein Singuletterm der Molekel nur in solche Terme übergehen kann, bei denen beide Atome in Zuständen gleicher Multiplizität sind.

---

die nur eine Knotenlinie parallel zur y-Achse hat, bekommen beim Durchgang durch den Fall der quadratischen Membran gleiche Frequenz. Machen wir jedoch den Übergang so, daß die Separierbarkeit gestört ist, so rücken die beiden Frequenzen einander nur nahe ohne sich zu schneiden und entfernen sich dann wieder. Die tiefere der beiden betrachteten Schwingungen des Anfangszustandes (Knoten parallel zur y-Achse) geht in die tiefere der beiden entsprechenden Schwingungen des Endzustandes über (Knoten parallel zur x-Achse).

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926 und **41**, 239, 1927; vgl. auch E. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 492, 1926 und **40**, 883, 1927.

Ein Dubletterm der Molekel kann nur in solche Terme übergehen, bei denen die Multiplizitäten der beiden Atome sich höchstens um Eins unterscheiden usw.

Von den beiden hier betrachteten Zuordnungen der Molekelterme hat die Zuordnung zu den Termen zweier Atome noch eine wichtige physikalische Bedeutung, indem die Terme zweier Atome der Grenze für die Schwingungsterme entsprechen. Die letztere ist in letzter Zeit Gegenstand einiger Untersuchungen geworden [Franck[1]), Birge und Sponer[2])]. Die Untersuchungen von Birge und Sponer sind also das empirische Seitenstück zu unseren theoretischen Überlegungen. Die andere Zuordnung, die zu den Termen eines Atoms, hat Bedeutung für die Aufstellung des qualitativen Termschemas. Sie ist auf Grund empirischer Befunde von Mulliken[3]) bei einer Reihe von Molekelspektren versucht.

Eine Zuordnung, bei der die Regel erfüllt ist: Terme überschneiden sich nur dann, wenn dies durch Separierbarkeit oder Symmetrie gefordert wird, ist auch die früher[4]) angegebene Zuordnung der Rotationsterme eines Elektronenmultipletts mit geringem Einfluß der Rotation zu den Rotationstermen im Falle großen Einflusses der Rotation (ρ wurde beibehalten). Damit ist diese Zuordnung theoretisch begründet.

Kombinationsregeln. Für das Auftreten einer Kombination zwischen zwei Termen ist es notwendig, daß das Integral

$$\int \psi_1 \psi_2 f \, d\Omega \tag{3}$$

von Null verschieden ist. Dabei sind ψ_1 und ψ_2 die Eigenfunktionen der beiden Terme, f eine Funktion der Koordinaten, welche das die Strahlung bewirkende elektrische Moment darstellt, und $d\Omega$ ist das Differential des Koordinatenraumes. Eine intensivere Kombination tritt nur dann auf, wenn das Integral auch bei Vernachlässigung kleiner Kopplungen von Null verschieden ist.

Wenn wir also auf die schwachen Kombinationen zunächst nicht achten, so können wir den Einfluß von s und Schwingung und Rotation der Kerne vernachlässigen. Die Betrachtung von (3), wie auch das Korrespondenzprinzip, liefert dann die Regel, daß nur Übergänge mit $\Delta i = 0$ oder $\Delta i = \pm 1$ auftreten. In der Bezeichnungsweise von

[1]) J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, 3, 1925 und ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.

[2]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

[3]) R. S. Mulliken, l. c.

[4]) F. Hund, 1926, S. 664.

Mulliken und Birge kombinieren also S-Terme nur mit S- und P-Termen, P-Terme nur mit S-, P- und D-Termen usw. Außerdem wird (wie in Atomen) das Integral (3) dann Null, wenn die Terme Systemen verschiedener Symmetrie in den Elektronen angehören, also nach Einführung von s Terme verschiedener Multiplizität werden. Weitere allgemeine Regeln für ausfallende Kombinationen gibt es bei ungleichen Kernen nicht, insbesondere gibt es keine der in Atomspektren gültigen Regel $\Delta l = \pm 1$ entsprechende Auswahlregel.

Die Hinzunahme der Rotation liefert die bekannte Regel $\Delta p = 0, \pm 1$, wenn p den Gesamtdrehimpuls bedeutet. Damit $\Delta p = 0$ (Q = Zweig) auftritt, muß das elektrische Moment der Elektronenbewegung eine Komponente in der Rotationsachse haben, es muß also $i_l > 0$ sein. Im Falle $i_l = 0$ ist auch $\Delta p^* = \pm 1$, solange nicht der Einfluß der Rotation sehr stark ist. Die Hinzufügung von s gibt wie bei Atomen das Auftreten schwacher Interkombinationen zwischen Termen verschiedener Multiplizität. Über die Regeln $\Delta i_z = 0$ und $\Delta m_s = 0$ ist schon oben gesprochen.

Beispiele. Als erstes Beispiel benutzen wir Mullikens „Molekeln mit einem Valenzelektron“ BO, CN, CO^+ usw.[1]). Um zu sehen, wie die empirisch bekannten Terme einzuordnen sind, betrachten wir die Termordnung bei weitgetrennten Kernen und bei nahen Kernen. Im letzten Falle hat es keinen Wert, bis zu einem Atom mit einem Kern und 13 Elektronen zu gehen. Dessen Termordnung ist sicher sehr verschieden von den unserer Molekeln, da in diesen der Kernabstand für die inneren Elektronen relativ zu den Ausmaßen der Elektronenbahnen sehr groß ist. Wir führen daher den genannten Übergang nur für die äußeren neun Elektronen aus und betrachten daher ein Gebilde mit zwei nahen Atomrümpfen und neun äußeren Elektronen, in Übereinstimmung mit Mullikens Betrachtung.

Das zuletzt genannte Gebilde hat in grober Näherung die Termordnung des Natriums. Wegen der Anwesenheit zweier Rümpfe spalten jedoch die Terme mit $l > 0$ in mehrere Terme ($i_l = 0, 1 \ldots l$) auf. Als tiefste Terme des Falles mit nahen Rümpfen erhalten wir also (nach steigender Energie geordnet): $i_l = 0$ aus ^2S, $i_l = 0$ und $i_l = 1$ (Dublett) aus ^2P, $i_l = 0$ aus ^2S usw. In allen Termen ist $s = \frac{1}{2}$.

Das Gebilde mit weit getrennten Termen müssen wir für die einzelnen Fälle gesondert behandeln: Bei B + O ist in den tiefsten Zu-

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.

ständen B im ^2P-Term, O im ^3P-, ^1D- oder ^1S-Term. Die tiefsten $B^+ + O^-$ und $B^- + O^+$ liegen wesentlich höher. Die Termgruppe $^2P\,^3P$ besteht zunächst aus sechs Termen. Bei Annäherung der Kerne entstehen daraus ebensoviel Terme, als man bei der Abzählung der Atomterme erhält, die aus einem ^3P-Term durch Zufügung eines p-Elektrons entstehen [1]). Das sind je ein Dublett- und ein Quartett-Term mit $i_l = 2$, 1, 0, 1, 0, 0. Die Termgruppe $^2P\,^1D$ gibt Dubletts mit $i_l = 3$, 2, 1, 0, 2, 1, 0, 1, 0. Die Termgruppe $^2P\,^1S$ gibt Dubletts mit $i_l = 1$, 0.

Bei C + N ist in den tiefsten Zuständen C in einem ^3P-, ^1D- oder ^1S-Zustand, N im ^4S-, ^2D- oder ^2P-Zustand. $^3P\,^4S$ gibt Anlaß zu Sextetts, Quartetts und Dubletts mit $i_l = 1, 0$. Ganz Entsprechendes gilt für $N^+ + N$. Die tiefen Terme von $C + O^+$ und $C^+ + O$ dürften nicht sehr verschieden sein; die von $C + O^+$ entsprechen denen von C + N, die von $C^+ + O$ denen von B + O.

Bei den Molekeln BO, CO^+, CN (auf N_2^+ kommen wir bei Betrachtung der Molekeln mit gleichen Kernen zurück) kennt man als Grundterm einen Term mit $i_l = 0$, $s = \frac{1}{2}$, als zweiten Elektronenterm ein Dublett mit $i_l > 0$, $s = \frac{1}{2}$, und schließlich einen dritten Term mit $i_l = 0$, $s = \frac{1}{2}$. Wir dürfen schließen, daß diese Terme einerseits den tiefsten Termen $i_l = 0$, 1, 0 einer Molekel mit nahen Rümpfen und neun Außenelektronen entsprechen (die ^2S und ^2P eines Alkaliatoms analog sind), andererseits bei BO drei Dublett-Termen mit $i_l = 0$, 1, 0 von $^2P\,^3P$ des Gebildes B + O, bei CN den Dublett-Termen $i_l = 0$, 1 von $^3P\,^4S$ und einem Dublett-Term $i_l = 0$ eines höheren Termes von C + N, bei CO^+ drei Terme mit $i_l = 0$, 1, 0 von $^2P\,^3S$ ($C^+ + O$) oder $^3P\,^4S$ ($C + O^+$).

Das einzige bekannte empirische Faktum, das mit dieser Zuordnung zusammenhängt, ist die Feststellung von Birge und Sponer [2]), daß bei CO^+ die Grenzen der Schwingungsterme, die zu den drei bekannten Elektronentermen gehören, ungefähr an der gleichen Stelle liegen, d. h. daß diese drei Terme in einen oder in sehr benachbarte Terme von $C^+ + O$ und $C + O^+$ übergehen.

Als zweites Beispiel betrachten wir das Spektrum des Kohlenoxyds (CO). Die tiefen Terme müssen auf der einen Seite den tiefen Termen eines Gebildes mit zwei nahen Rümpfen und zehn Außenelektronen entsprechen; wir erhalten also Terme mit $i_l = 0$, $s = 0$ (ent-

[1]) Siehe z. B. F. Hund, Linienspektren. Berlin 1927.
[2]) Siehe T. Birge und H. Sponer, l. c.

sprechend ^1S eines Erdalkalis), $i_l = 1$ und 0, $s = 1$ (entsprechend ^3P) und $i_l = 1$ und 0, $s = 0$ (entsprechend ^1P eines Erdalkalis). Andererseits müssen die Molekelterme den tiefen Termen von C + O entsprechen. $^3P\,^3P$, der tiefste Term, liefert $s = 0, 1, 2$, $i_l = 0, 0, 1, 0, 1, 2$.

Empirisch bekannt[1]) sind ein Grundterm X mit $i_l = 0$, $s = 0$, weiter ein Term a mit $i_l > 0$, $s = 1$, ein Term A mit $i_l > 0$, $s = 0$, ein Term b mit $i_l = 0$, $s = 1$ und ein Term B mit $i_l = 0$, $s = 0$. Die Kombinationen zwischen den Termen a und b und dem Grundterm X sind schwach. Wir sind versucht, X, A, B als die drei oben genannten, dem Erdalkali entsprechenden Terme $i_l = 0, 1, 0$ des Singulettsystems (^1S, ^1P des Erdalkalis) und a und b als die zwei oben genannten Terme $i_l = 1, 0$ (^3P des Erdalkalis) des Triplettsystems aufzufassen. Der Abstand von a und A ist ungefähr der Abstand von ^3P und ^1P im Mg-Atom. Wenn diese Deutung richtig ist und keine tieferen Terme der experimentellen Forschung entgangen sind, so ist zu erwarten, daß sie alle in $^3P\,^3P$ von C + O übergehen. Die Untersuchungen von Birge und Sponer zeigen für X, a und A ungefähr die gleiche Grenze des Schwingungsspektrums; für b allerdings eine höhere Grenze. Hier muß man also noch weitere empirische Untersuchungen abwarten.

Als drittes Beispiel erwähnen wir die durch eine neue Untersuchung von Hulthén[2]) gut bekannten Banden von CaH. Es sind bekannt: Grundterm N mit $s = \frac{1}{2}$, $i_l = 0$, der Dublett-Term A mit $s = \frac{1}{2}$, $i_l = 1$, der Term B mit $s = \frac{1}{2}$, $i_l = 0$ und ein nicht ganz zu deutender Term C. Beim Term A können wir hier i_l aus dem empirischen Befund genau bestimmen, da die Rotationsenergie $p\,(p + 1)$ ist und der erste Term der einen Teilbande $p = \frac{1}{2}$ hat, der der anderen Teilbande $p = \frac{3}{2}$, entsprechend $i = i_l + i_s$. Die Terme N, A, B dürften die aus einem Erdspektrum herleitbaren Terme $i_l = 0$, $s = \frac{1}{2}$; $i_l = 1$, $s = \frac{1}{2}$ (beide aus ^3P) und $i_l = 0$, $s = \frac{1}{2}$ (aus ^2S) sein.

Molekeln mit zwei gleichen Kernen.

Symmetrieverhältnisse in bezug auf die Kerne. Die stationären Zustände einer Molekel lassen sich durch die Eigenfunktionen einer Schrödingerschen Differentialgleichung beschreiben. Im Falle zweier gleicher Kerne gehen diese völlig symmetrisch in die Differentialgleichung und in die Rand- bzw. Periodizitätsbedingungen ein; die Eigenfunktionen

[1]) R. T. Birge und H. Sponer, l. c.
[2]) E. Hulthén, Phys. Rev. **29**, 97, 1927.

haben daher im nichtentarteten Falle (genau wie bei zwei gleichen Elektronen) die Eigenschaft, daß sie bei Vertauschung der Kerne entweder ungeändert bleiben oder mit -1 multipliziert werden. Im ersten Falle nennen wir die Eigenfunktion oder den stationären Zustand symmetrisch in den Kernen, im zweiten Falle antisymmetrisch [1]).

Bei der Betrachtung des Symmetriecharakters der Zustände einer Molekel gehen wir so vor, daß wir zuerst die Elektronenbewegung allein und ohne Berücksichtigung der Drehimpulse s behandeln (also ein Zweizentrenproblem mit Elektronen, die Punktladungen sind), dann den Einfluß von Kernschwingung, Kernrotation und von s hinzufügen.

Bei der Bewegung eines einzigen Elektrons im Zweizentrenproblem mit gleichen Kernen führen wir die elliptischen Koordinaten ξ, η, φ ein [1]). Vertauschung der Kerne bedeutet Ersetzung von ξ, η, φ durch ξ, $-\eta$, $\pi-\varphi$. Bei den Zuständen mit der Drehimpulskomponente $i_l = 0$ um die Kernachse brauchen wir nur auf die Abhängigkeit von η zu achten. Aus früheren Betrachtungen [2]) folgt, daß die Zustände mit $n_\eta = 0, 2, 4 \ldots$ symmetrisch in den Kernen sind und die Zustände mit $n_\eta = 1, 3, 5 \ldots$ antisymmetrisch (die Symmetrieebene zwischen den beiden Kernen ist Knotenfläche). Der Grundzustand ist also symmetrisch. Die Zustände mit $i_l > 0$ haben das Gewicht 2. Es lassen sich für jeden Zustand zwei Eigenfunktionen angeben, von denen die eine symmetrisch, die andere antisymmetrisch in den Kernen ist (der von φ abhängige Faktor ist dann $\begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix} 2\pi . i_l . \varphi$). Bei Hinzufügung einer beliebig kleinen, in den Kernen symmetrischen Störung (z. B. Wechselwirkung mit der Kernrotation) tritt eine Termaufspaltung ein, und eine Eigenfunktion ist symmetrisch, die andere antisymmetrisch.

---

[1]) Auf diese Einteilung der Molekel-Terme weist W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927, hin. — Anmerkung bei der Korrektur: In einer soeben erschienenen Note (Nature **119**, 316, 1927) versucht D. M. Dennison die Mannigfaltigkeit der Rotationsterme von Molekeln mit zwei gleichen Kernen abzuleiten. Seine Forderung, daß die (der elektrischen Dichte entsprechende) Funktion $\psi\bar{\psi}$ bei einer Drehung der Kernverbindung um 180^0 ungeändert bleiben soll, führt formal zum gleichen Ergebnis wie die hier befolgte Vorschrift Heisenbergs. Sie ist aber im Prinzip davon verschieden und liefert bei mehr als zwei Kernen auch andere Ergebnisse.

Ob die Eindeutigkeit von ψ oder von $\psi\bar{\psi}$ zu fordern ist, kann (außer in Fällen, wo die zweite Annahme keine anderen regulären Lösungen liefert als die erste) wohl bei dem jetzigen Stand der Theorie nur durch Vergleich mit der Erfahrung entschieden werden. Dagegen scheint mir im Sinne der Quantenmechanik nur die Eindeutigkeit in den Ortskoordinaten zu fordern zu sein, nicht die Unveränderlichkeit bei Deckoperationen.

[2]) Vgl. 1927, I, S. 754 f.

Die Bewegung mehrerer Elektronen im Zweizentrenproblem ist nicht mehr separierbar. Jedoch sind nach dem oben Gesagten die Zustände mit $i_l = 0$ entweder symmetrisch oder antisymmetrisch, die Zustände mit $i_l > 0$ spalten bei einer in den Kernen symmetrischen Störung in einen symmetrischen und in einen antisymmetrischen auf.

Betrachten wir eine Molekel, die auch rotieren und schwingen kann, so kann man im allgemeinen nur von einem Zustand als ganzem sagen, er sei symmetrisch oder antisymmetrisch. Für die Beurteilung seines Symmetriecharakters darf man aber die Kopplungsverhältnisse abändern und z. B. den Einfluß der Rotation als klein gegen den der Schwingung und diesen als klein gegen den der Elektronenbewegung ansehen, sobald über die Zuordnung der so entstehenden Terme zu den Termen des wirklichen Falles keine Zweifel auftreten. In dem so abgeänderten Kopplungsfall ist sowohl Elektronenzustand als auch Schwingung als auch Rotation symmetrisch oder antisymmetrisch. Der Schwingungszustand ist stets symmetrisch, er kann also ganz weggelassen werden, ohne daß am Symmetriecharakter des Gesamtzustandes etwas geändert wird. Die Rotationszustände haben im Falle $i_l = 0$ denselben Symmetriecharakter wie die Zustände des einfachen Rotators: die Eigenfunktionen sind die Kugelflächenfunktionen [1]). Nehmen wir räumliche Polarkoordinaten ϑ, ψ (ϑ sei Polabstand, ψ Azimut um die Polarachse), so bedeutet Vertauschung der Kerne die Ersetzung von ϑ, ψ durch $\pi - \vartheta$, $\pi + \psi$ oder Spiegelung am Nullpunkt. Die Zustände mit der Rotationsquantenzahl $p = 0, 2, 4 \ldots$ sind dann symmetrisch, die Zustände mit $p = 1, 3, 5 \ldots$ sind antisymmetrisch.

Im Falle $i_l > 0$ haben die Rotationszustände den gleichen Symmetriecharakter wie die eines symmetrischen Kreisels [2]), bei denen die zur Rotation um die Figurenachse gehörige Quantenzahl gleich i_l ist. Da aber in diesem Falle der Elektronenterm in einen symmetrischen und in einen antisymmetrischen aufspalten kann, kann es auch der Gesamtzustand; er tut es, wenn die Wechselwirkung der Elektronenbewegung mit der Kernrotation merklich wird.

Wir fügen der bisher betrachteten Bewegung die Drehimpulse s hinzu. Für die Beurteilung des Symmetriecharakters können wir im Falle $i_l = 0$ seinen Einfluß auf die Energie als klein ansehen. Der

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 489, 1926.
[2]) Vgl. F. Reiche, ZS. f. Phys. **39**, 444, 1926.

neu hinzukommende Bestandteil der Eigenfunktion läßt sich hier nicht als Funktion von Punktkoordinaten angeben. Er läßt sich aber durch die Winkelvariable beschreiben, die zu p_s gehört. Diese Winkelvariable ist zwar durch die Achse der Kernrotation definiert, sie wird aber durch eine Vertauschung der Kerne nicht beeinflußt [1]). Die Hinzufügung von s ändert also bei $i_l = 0$ nichts am Symmetriecharakter. Im Falle $i_l = 1$ betrachten wir den Einfluß von s als kleine Störung der Elektronenbewegung und Schwingung, die Rotation wiederum als kleine Störung der durch Hinzufügung von s entstandenen Bewegung. Der Einfluß

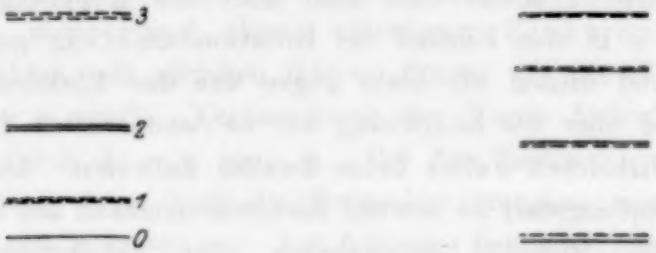


Fig. 2.
Rotationstermfolge $i_l = 0$, $s = \frac{1}{2}$.

Fig. 3.
Rotationstermfolge $i_l > 0$.

von s wird durch die zu i_s gehörige Winkelvariable beschrieben, die ist aber nicht durch die Anordnung der Kerne, sondern durch die positive Richtung von i_l beschrieben. Auch hier ändert s nichts am Symmetriecharakter.

Das für das folgende wichtige Ergebnis ist: Die aufeinanderfolgenden Rotationsterme, die zu einem Elektronenzustand der Molekel gehören, sind im Falle $i_l = 0$ abwechselnd symmetrisch und antisymmetrisch in den Kernen (Fig. 2). Im Falle $i_l > 0$ spaltet jeder Rotationsterm bei noch so kleiner Wechselwirkung der Elektronenbewegung mit der Kernrotation in einen symmetrischen und antisymmetrischen auf. Da anzunehmen ist, daß die Terme, bei denen der der Bewegung um die Kernachse entsprechende Anteil der Eigenfunktion symmetrisch (antisymmetrisch) ist, stets nach der gleichen Seite gehen, dürfte die in Fig. 3 dargestellte Anordnung entstehen.

[1]) Man kann sich auch ein Magnetfeld angelegt denken, dessen Einfluß groß ist gegen die von s herrührende Aufspaltung der Rotationsterme ($i_l = 0$!), aber klein gegen den Abstand zweier Rotationsterme. Durch das Feld tritt in der Bewegung eine Präzession um die Feldrichtung auf, und zwar sind dabei die Kernrotation und die Bewegung von s in erster Näherung ungekoppelt. Der Symmetriecharakter der Rotation wird durch das Magnetfeld nicht geändert; das Azimut der Bewegung von s wird von einer Vertauschung der Kerne nicht beeinflußt.

Auswahlregeln und Zuordnung der Terme. Im Falle zweier gleicher Kerne wird das Integral

$$\int \Psi_1 \Psi_2 f \, d\Omega, \tag{3}$$

das die Intensität einer Kombination zwischen zwei Termen mit den Eigenfunktionen Ψ_1 und Ψ_2 bestimmt, noch in einigen weiteren Fällen, als beim Falle ungleicher Kerne angegeben ist, Null. Beschränken wir uns zunächst auf die Angabe solcher Übergänge, die mit Verschwinden des Einflusses von Rotation der Kerne und magnetischem Moment der Elektronen nicht mit verschwinden, so können wir Elektronenbewegung (im Zweizentrenproblem), Rotation und s getrennt behandeln.

Bei der Elektronenbewegung im Zweizentrenproblem wollen wir zunächst den Fall betrachten, bei dem im wesentlichen ein Elektron für die Strahlung in Betracht kommt (Leuchtelektron). Falls die Eigenfunktionen der kombinierenden Zustände beide die Symmetrieebene senkrecht zur Kernverbindung als Knotenebene haben oder beide nicht, so hat $\Psi_1 \Psi_2$ beiderseits dieser Ebene die gleichen Werte. Dann liefert (3) höchstens eine Strahlung, die senkrecht zur Kernverbindung schwingt; diese ist aber nur mit $\Delta i_l = \pm 1$ verträglich. Entsprechend erhalten wir, wenn von den beiden kombinierenden Zuständen der eine die Symmetrieebene als Knotenebene hat, der andere nicht, höchstens eine Strahlung, die in der Richtung der Kernverbindung schwingt; eine solche ist aber nur mit $\Delta i_l = 0$ verträglich. Im Zweizentrenproblem mit einem Elektron ist n_η ungerade, wenn die Eigenfunktion in der genannten Symmetrieebene verschwindet; sie ist gerade, wenn die Eigenfunktion dies nicht tut. Wir können aber auch im allgemeinen Zweizentrenproblem eines Leuchtelektrons in einem verwickelteren „Molekelrumpf" formal eine Zahl n_η einführen, die ungerade oder gerade ist, je nachdem ob die Eigenfunktion auf der Symmetrieebene verschwindet oder nicht. Dann erhalten wir die Regel, daß nur solche Übergänge vorkommen, für die sich $n_\eta + i_l$ um eine ungerade Zahl ändert.

Denkt man im oben beschriebenen Falle den Molekelrumpf kugelsymmetrisch gemacht, so gehen die Terme $n_\eta = 0$, $i_l = 0$ in s-Terme, die Terme $n_\eta = 1$, $i_l = 0$ und $n_\eta = 0$, $i_l = 1$ in p-Terme, die Terme $n_\eta = 2$, $i_l = 0$ und $n_\eta = 1$, $i_l = 1$ und $n_\eta = 0$, $i_l = 2$ in d-Terme über usw. Die genannte Auswahlregel für Molekeln mit gleichen Kernen und einem Leuchtelektron bedeutet also, daß Terme, die in s-, d-... Terme übergehen, mit Termen kombinieren, die in p-, f-... Terme übergehen.

Auch wenn wir nicht ein Elektron als Leuchtelektron herausheben, sondern alle (n) Elektronen betrachten, erhalten wir eine entsprechende Auswahlregel. Der Symmetrieebene zwischen den beiden Kernen entspricht dann ein lineares n-dimensionales Gebilde in einem $3n$-dimensionalen Raum; es gibt Terme, deren Eigenfunktion auf diesem Gebilde verschwindet, und solche, bei denen sie es nicht tut. Geben wir den erstgenannten formal eine ungerade Zahl n_η, den zweitgenannten ein gerades n_η, so bekommen wir genau wieder die Regel

$$\Delta (n_\eta + i_l) = \text{ungerade Zahl.}$$

Wir haben damit eine Auswahlregel, die einer für Atomspektren gültigen gleicht. Auch dort lassen sich die Terme in zwei Klassen ordnen, so daß nur Terme kombinieren, die verschiedenen Klassen angehören[1]). Wir können die Regel auch so aussprechen.

Denkt man sich die Terme einer Molekel mit zwei gleichen Kernen in irgend einem Schema als Punkte eingetragen und die auftretenden Linien als Verbindungsstrecken, so bilden diese Verbindungsstrecken niemals Vielecke mit ungerader Seitenzahl.

Diese Regel kann, wie die entsprechende in Atomspektren, durch Einfluß äußerer Felder durchbrochen werden.

Während im Zweizentrenproblem sehr wohl Terme, die in den Zentren symmetrisch sind, mit solchen kombinieren können, die antisymmetrisch sind, zerfällt jedoch das Termschema einer freien Molekel mit zwei gleichen Termen in zwei Termsysteme, die nicht miteinander kombinieren und von denen das eine die in den Kernen symmetrischen Terme umfaßt, das andere die antisymmetrischen. Dies gibt eine starke Einschränkung der Kombinationsmöglichkeiten[2]).

Wir greifen zwei Beispiele heraus. Die Kombination zwischen zwei Rotationstermfolgen mit $i_l = 0$ (Fig. 2), die beide, abgesehen von der Rotation, symmetrisch oder beide antisymmetrisch sein mögen, kann nur einen Nullzweig ($\Delta p^* = 0$) enthalten. Die Linien dieses Zweiges sind abwechselnd Kombinationen im symmetrischen und im unsymmetrischen System (Fig. 4). Bei solchen Kombinationen ist $\Delta (n_\eta + i_l)$ eine grade Zahl, sie können also unter gewöhnlichen Bedingungen nicht auftreten. Wenn die eine der Termfolgen mit $i_l = 0$, abgesehen von der Rotation,

---

[1]) Die Auswahlregel von O. Laporte (ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924) und H. N. Russell (Science **69**, 512, 1924) läßt sich so aussprechen.

[2]) Die Kombinationen im Falle $i_l = 0$ behandelt schon W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.

symmetrisch, die andere antisymmetrisch ist, so hat die Kombination einen positiven und einen negativen Zweig und keinen Nullzweig, die Linien gehören abwechselnd dem symmetrischen und dem antisymmetrischen System an (Fig. 5). Falls die Bandenterme eine Feinstruktur haben, zeigt sich dieselbe Struktur in den Linien ($\Delta p_s = 0$).

Ganz anders verhält sich die Kombination zwischen zwei Rotationstermfolgen mit $i_l > 0$ (Fig. 3). Es treten im allgemeinen drei Zweige auf, jeder besteht aus einer Folge von Dubletts, von denen eine Linie dem symmetrischen, die andere dem antisymmetrischen System angehört,

Fig. 4.

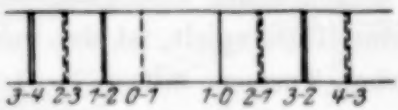


Fig. 5.

Kombinationen $i_l = 0 \rightarrow i_l = 0$.

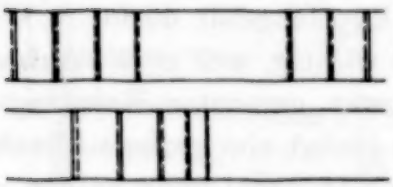


Fig. 6.

Kombination $i_l > 0 \rightarrow i_l > 0$.

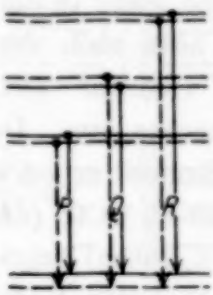


Fig. 7.

Über-Kreuz-Kombinieren des Q-Zweiges.

die Reihenfolge dieser beiden Linien wechselt von einem Dublett zum nächsten (Fig. 6). Wenn wir beachten, wie die beiden Komponenten der Termdubletts miteinander kombinieren, so zeigt sich, daß jede Dublettkomponente des Anfangsterms mit nur einer Dublettkomponente des Endterms kombiniert, und zwar beim Nullzweig in umgekehrter Weise als beim positiven und negativen Zweig (Fig. 7).

Die hier für Molekeln mit gleichen Kernen aufgestellten Kombinationsregeln gelten bei ungleichen Kernen nur noch angenähert, und zwar um so besser, je symmetrischer die Molekel gebaut ist. Nun ist die hier besprochene Beschränkung der Feinstruktur-Komponentenzahl und das Über-Kreuz-Kombinieren des Nullzweiges auch bei Molekeln mit ungleichen Kernen bekannt[1]). Wir müssen dies so deuten,

[1]) Die hier behandelte Art der Kombination ist wohl zuerst von Hulthén, C. R. **173**, 524, 1921, gezeigt und später auch bei anderen Banden gefunden. Vgl. auch R. S. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 1202, 1926, bes. S. 1205 f. u. 1209.

daß jene Molekeln trotz der ungleichen Kerne (und bei den Hydriden haben wir sogar sehr ungleiche Kerne) noch relativ symmetrisch gebaut sind.

Bei der Zuordnung von Termen im Sinne der adiabatischen Überführbarkeit ist natürlich auch die Symmetrie in den Kernen zu berücksichtigen. Symmetrische Terme bleiben symmetrisch, antisymmetrische bleiben antisymmetrisch. Dort, wo der Einfluß der Rotation auf das Termschema als klein betrachtet werden kann, bleibt auch der Symmetriecharakter der Elektronenbewegung allein bei der Zuordnung erhalten[1]).

Ein adiabatischer Übergang, der für die Auffassung der Bandenstruktur eine Rolle spielt, ist der von schwachem zu starkem Einfluß der Rotation bei Termen mit $i_l > 0$, $s > 0$. Bei schwacher Rotation [Fall a)][2]) geben die verschiedenen Werte von $i = i_l + i_s$ die einzelnen Multiplettkomponenten; bei stärkerer Rotation [Fall b)] stellt sich jedoch s mehr und mehr in die Rotationsachse ein. Bei noch stärkerer Rotation [Fall d)] hört auch der Drehimpuls um die Kernachse auf, gequantelt zu sein, vielmehr stellt sich die Elektronenbewegung ebenfalls zur Rotationsachse ein. Der letztere Kopplungsfall dürfte in Wirklichkeit kaum auftreten; er ist aber deshalb wichtig, weil er die Aufspaltung der Terme mit $i_l > 0$ (die in den ersten genannten Kopplungsfällen das Gewicht 2 haben) zeigt. Natürlich genügt eine geringe Abweichung von den erstgenannten Koppelungsfällen und Annäherung an den letzten, um diese Aufspaltung hervorzurufen. Fig. 8 gibt den Übergang schematisch an.

Der Intensitätswechsel der Bandenlinien. Wie Heisenberg und Dirac[3]) betont haben, bildet im Falle eines mechanischen Systems mit zwei gleichen Partikeln sowohl das symmetrische wie das antisymmetrische Termsystem für sich eine vollständige Lösung. Es führt zu keinem Widerspruch mit der Quantenmechanik, wenn in Wirklichkeit nur eines von beiden existiert. So erhielten die beiden genannten Forscher dann Übereinstimmung mit der empirisch bekannten Mannigfaltigkeit der Atomspektren, wenn sie annahmen, daß in Wirklichkeit nur das Termsystem auftritt, das in den Elektronen antisymmetrisch ist. Auch in dem Falle, in dem die gleichen Partikel Atomkerne sind, können wir beim jetzigen Stand der Forschung auch nur auf Grund der Er-

---

[1]) Bezüglich der Bedeutung einer solchen Aussage vgl. das 1927, I, S. 751 gesagte.

[2]) In der Bezeichnung von 1926, S. 666, Tab. 1.

[3]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926.

fahrung sagen, ob nur eines oder beide Systeme (jetzt natürlich das in den Kernen symmetrische oder antisymmetrische) auftreten[1]).

Wenn nur eines der Systeme auftritt, so erhalten wir Banden, die aus den in Fig. 4, 5 und 6 dargestellten entstehen, wenn man nur die ——— oder nur die – – – –Linien beachtet. Solche Banden sind bei He_2[2]) und wie es scheint auch bei O_2 gefunden. Bei einigen Banden von Molekeln mit gleichen Kernen ist jedoch ein eigenartiger Intensitäts-

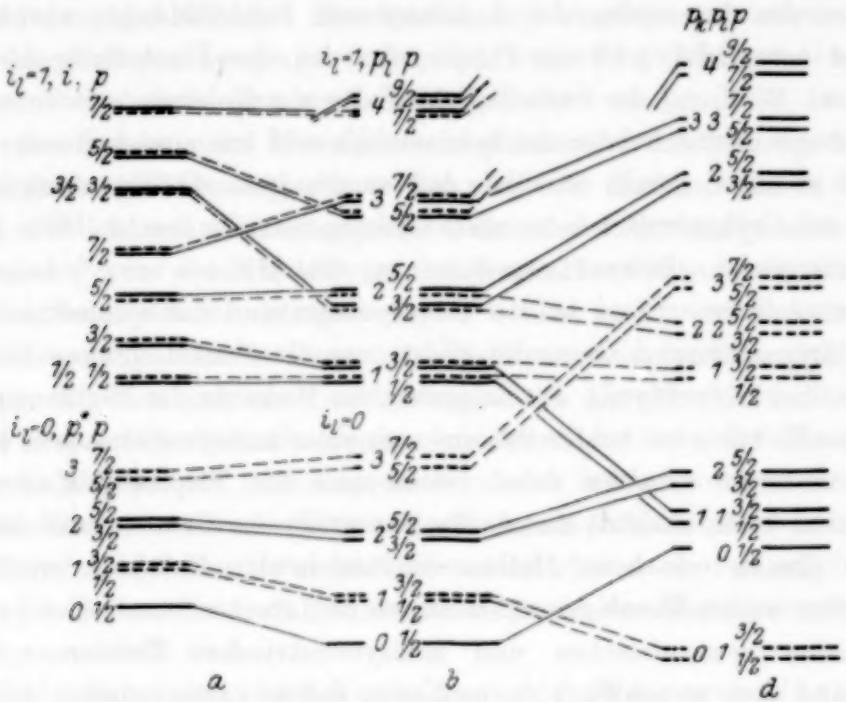


Fig. 8. Zuordnung bei verschiedenen Kopplungsfällen.

wechsel beobachtet, indem die – – – –Linien schwächer auftreten als die ———-Linien oder umgekehrt. Der Typus der Fig. 5 ist z. B. bei N_2^+, der Typus der Fig. 6 (ohne Q-Zweig) bei N_2 gefunden[3]).

Der Intensitätswechsel bedeutet, daß sowohl das in den Kernen symmetrische als auch das antisymmetrische System auftritt, aber mit verschiedenem statistischen Gewicht. Die Verschiedenheit der Intensität kann nur als Verschiedenheit der statistischen Gewichte aufgefaßt werden; denn wenn beide Systeme überhaupt

[1]) Für das folgende vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.

[2]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.

[3]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343, 1924; R. Mecke, ebenda **28**, 261, 1924 (Abschn. 3); Phys. ZS. **25**, 597, 1924; M. Fassbender, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924. R. Mecke (ebenda **31**, 709, 1925) und J. C. Slater (Nature **117**, 555, 1926) vermuteten schon einen Zusammenhang zwischen Intensitätswechsel und Symmetrie in den Kernen; vgl. W. Heisenberg, l. c.

da sind, müssen sie in voller Stärke da sein. Bei N_2^+ scheint das Verhältnis der statistischen Gewichte ziemlich genau 1:3 zu sein[1]).

Natürlich kann man versuchen, das Auftreten der beiden Symmetriesysteme auf das eines einzigen zurückzuführen, indem man die Hypothese macht, daß die Atomkerne nicht einfache Punktladungen oder kugelsymmetrisch sind, sondern noch eine Eigenschaft haben, vermöge derer sie sich verschieden einstellen können. Zu der Eigenfunktion, die dem unter der Annahme von Punktladungen vorhandenen Zustand entspricht, tritt ein Faktor, der von der Einstellung der Kerne herrührt. Während der erste Teil im Falle von Molekeln mit Intensitätswechsel symmetrisch oder antisymmetrisch sein kann, so kann der zweite Faktor so angenommen werden, daß er die gesamte Eigenfunktion entweder stets symmetrisch oder stets antisymmetrisch macht. Wir wenden dabei die gleiche Betrachtungsweise an, wie Heisenberg[2]) beim Para- und Orthohelium. Diese beiden Termsysteme sind das symmetrische und das antisymmetrische, wenn die Elektronen als Punktladungen behandelt werden; bei Hinzufügung des magnetischen Moments der Elektronen wird die Eigenfunktion bei beiden Systemen zu einer antisymmetrischen ergänzt. Die Orthoterme erhalten dabei (wenn man die Triplettaufspaltung als untrennbar klein ansieht) das dreifache statistische Gewicht wie die Paraterme. Genau wie beim Helium müßten in den Molekeln bei der Annahme der neuen Kerneigenschaft schwache Interkombinationen zwischen den bisher symmetrischen und antisymmetrischen Termen auftreten. Diese sind aber so schwach anzunehmen, daß es kaum möglich sein wird, sie zu beobachten.

Die Annahme, daß ein Stickstoffkern sich einstellen kann, liegt sehr nahe; denn er muß doch schon ein ziemlich verwickeltes Gebilde sein (er enthält auch eine ungerade Zahl Elektronen, und von Elektronen wissen wir, daß sie nicht einfache Punktladungen sind). Sehr interessant wäre nun eine Entscheidung über das Verhalten der Wasserstoffkerne. In den Banden der H_2-Molekel liegt vielleicht ein Intensitätswechsel vor; es ist aber nicht ganz sicher[3]). Wir haben aber noch ein anderes Kriterium, das ist der Verlauf der spezifischen Wärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen.

Wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, läßt sich der empirische Verlauf der spezifischen Wärme des Wasserstoffs erklären, wenn man

---

[1]) M. Fassbender, l. c.
[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.
[3]) G. H. Dieke, Versl. Amsterdam **33**, 390, 1924.

annimmt, daß die Rotationszustände $p = 0, 2, 4 \ldots$ des Grundterms etwa doppeltes statistisches Gewicht, also $2(2p + 1)$, haben wie die Rotationszustände $p = 1, 3, 5 \ldots$ (Gewicht $2p + 1$). Der Grundterm des Zweizentrenproblems mit zwei Elektronen ist symmetrisch in den Kernen [für verschwindende Kopplung der Elektronen ist er durch

$$(n_{\xi_1}\, n_{\eta_1}\, n_{\varphi_1}\, n_{\xi_2}\, n_{\eta_2}\, n_{\varphi_2}) = (0, 0, 0, 0, 0, 0)$$

zu bezeichnen]. Der angegebene Befund über die statistischen Gewichte bedeutet also, daß für den Standpunkt der kugelsymmetrischen Kerne das in den Kernen symmetrische System mit größerem Gewicht auftritt. Nimmt man eine neue Kerneigenschaft an, so kann man (wie gesagt) das Ergebnis so formulieren, daß eines der beiden Symmetriesysteme ganz ausfällt. Aber man hat nicht die Wahl, welches das tut. Es muß nämlich mehr Terme geben, bei denen der Bestandteil der Eigenfunktion, der von der Einstellung der Kerne herrührt, symmetrisch ist als solche, bei denen er antisymmetrisch ist, da im Grenzfall verschwindender Kopplung manche Terme symmetrisch sind, andere sich durch eine symmetrische und eine antisymmetrische Eigenfunktion darstellen lassen. Das heißt aber, die Terme, bei denen der von der Einstellung der Kerne herrührende Anteil symmetrisch ist, haben (wenn man die von der Einstellung herrührende Termaufspaltung als untrennbar klein ansieht) das größere statistische Gewicht. Dies sind aber nach dem empirischen Befund die Terme, die auch für den Standpunkt der kugelsymmetrischen Kerne symmetrisch sind.

Will man also das Verhalten der Wasserstoffkerne so formulieren, daß nur eines der beiden Symmetriesysteme auftritt, so muß man eine neue Eigenschaft der Kerne annehmen und weiter annehmen, daß nur das in den Kernen symmetrische Termsystem auftritt. Es zeigt sich also ein anderes Verhalten als bei zwei Elektronen. Ob dieses auffallende Ergebnis als eine Schwierigkeit der Heisenberg-Diracschen Auffassung von der Auswahl der existierenden Terme aus der Mannigfaltigkeit der quantenmechanisch möglichen anzusehen ist oder als Feststellung einer Eigenschaft der Protonen, kann wohl erst eine weitere Diskussion des ganzen Problems ergeben [1]).

Die tieferen Terme der Wasserstoffmolekel. Als Beispiel einer Molekel mit zwei gleichen Kernen sei noch kurz auf die Wasserstoff-

[1]) Sollte sich etwa aus irgend einem Grunde zeigen, daß die empirischen Werte der spezifischen Wärme einer beträchtlichen Korrektion bedürfen, so wäre natürlich auch das hier gewonnene Ergebnis in Frage gestellt.

molekel eingegangen. Ihre Terme zerfallen unter Betrachtung ihrer Symmetrie in den beiden Elektronen (nach Abtrennung des Einflusses von s) in ein Para- und ein Orthosystem [1]). Die tiefen Terme des Parasystems müssen bei Annäherung der Kerne in die tiefen Terme $1s\ 1s$, $1s\ 2s$, $1s\ 2p$ ... des Parheliums übergehen; das gibt für die Molekel Terme mit $s = 0$: einen tiefsten Term mit $i_l = 0$ und drei höhere Terme mit $i_l = 0, 1, 0$. Bei Auseinanderführen der Kerne gehen sie in Terme des H-Atoms über. Zum Term $n = 1$ geht der tiefste Paraterm mit $i_l = 0$ und ein Orthoterm. Zum Term $n = 2$ gehen drei Termgruppen mit $i_l = 0, 1, 0$, die aus je vier Termen (zwei Para- und zwei Orthotermen) bestehen [2]). Die drei genannten höheren Terme mit $i_l = 0, 1, 0$ sind dabei. Die drei anderen zum Term $n = 2$ des H-Atoms gehörenden Paraterme mit $i_l = 0, 1, 0$ gehen zu höheren Termen des He-Atoms. Fig. 9 stellt die genannten tieferen Terme der H_2-Molekel dar. Nach den oben gegebenen Auswahlregeln kombinieren die zu $2s$ und $3s$ des He gehörenden Terme nicht mit dem Grundterm; wird diese Kombination erzwungen, so besteht sie aus Null-(Q-) Zweigen. Unter den anderen Kombinationen sind zwei mit $i_l = 0 \to 0$; sie sind Kombinationen zwischen Termen, die in den Kernen antisymmetrisch sind, und einem symmetrischen Term, bestehen also aus positiven und negativen (R- und P-) Zweigen. Bei den noch übrigen Kombinationen $i_l = 1 \to 0$ läßt sich die Elektronenbewegung im oberen Term durch eine symmetrische und eine antisymmetrische Eigenfunktion darstellen; wir erhalten also positive, negative und Nullzweige.

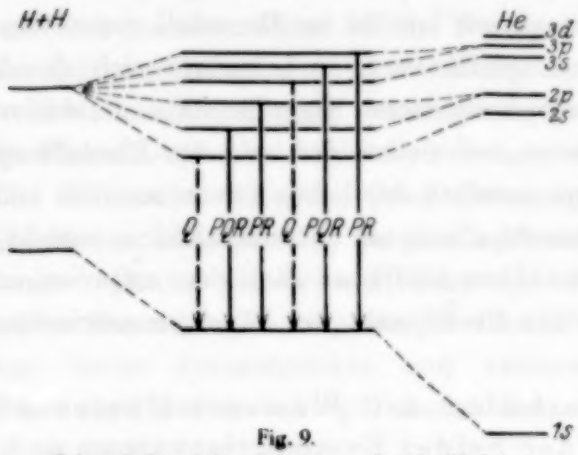


Fig. 9.
Schema der tiefen Paraterme der H_2-Molekel.

Auch bei den noch höheren Termen läßt sich die Mannigfaltigkeit und die Art der Kombination angeben. Vielleicht gibt die verschiedene

[1]) Vgl. 1927, I, S. 759.

[2]) Jeder Term der unendlich weit getrennten zwei Atome, der keine äquivalenten Bahnen hat, zerfällt, abgesehen von der dem linearen Starkeffekt entsprechenden Aufspaltung, noch in vier Terme: einen in den Kernen symmetrischen Paraterm, einen in den Kernen symmetrischen Orthoterm und in je einen in den Kernen antisymmetrischen Para- und Orthoterm.

Zahl der Zweige der verschiedenen Kombinationen ein Hilfsmittel zur Entwirrung des Viellinienspektrums von H_2.

Das von Dieke und Hopfield[1]) angegebene Termsystem der H_2-Molekel, im Verein mit einer Analyse der Bandenstruktur, die Hori[2]) bei Banden von Werner[3]) und Witmer[4]) ausgeführt hat, läßt sich mit den hier gemachten theoretischen Angaben noch nicht in Einklang bringen.

Die Rotationswärme des Wasserstoffs.

Der Anstieg der spezifischen Wärme des Wasserstoffs (bei konstantem Volumen) von der Größe $\frac{3}{2}R$ pro Mol bei tiefen Temperaturen zu $\frac{5}{2}R$ bei einigen hundert Grad abs. Temperatur[5]) ist schon häufig Gegenstand theoretischer Betrachtungen gewesen. Nach diesen ist er verursacht durch das mit steigender Temperatur stattfindende Einsetzen der höheren Rotationszustände. F. Reiche[6]) behandelt sie mit der früheren Fassung der Quantentheorie und verschiedenen Annahmen über die statistischen Gewichte der einzelnen Rotationszustände, er erhält aber nur genäherte Übereinstimmung mit den empirischen Werten. Andere Forscher[7]) legen den Energiewert $Bp(p+1)$ [oder $(p+\frac{1}{2})^2$] zugrunde, ohne aber bessere Übereinstimmung zu erhalten. Schrödinger[8]) geht einen Schritt weiter, indem er die Energie gleich $Bp(p+1)$ setzt, aber über die statistischen Gewichte, über die man damals noch nichts Sicheres aussagen konnte, keine Annahme macht. Vielmehr bestimmt er die Verhältnisse der statistischen Gewichte der drei tiefsten Rotationszustände so, daß er eine möglichst gute Übereinstimmung mit dem empirischen Verlauf der spezifischen Wärme erhält. Er erhält das Verhältnis 4 : 7 : 17. Van Vleck weist in einer ausführlichen Diskussion der theoretischen Gesichtspunkte für die spezifische Wärme des Wasserstoffs[9]) darauf hin, daß diese Abweichung der statistischen Gewichte von 1 : 3 : 5 mit dem bei einigen Banden von Molekeln mit gleichen Kernen beobachteten Intensitätswechsel zusammenhängen kann, und daß sie dann bedeutet,

---

[1]) G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926.

[2]) Herr T. Hori war so freundlich, mir seine bisher erhaltenen Ergebnisse mitzuteilen.

[3]) S. Werner, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 107, 1926.

[4]) E. E. Witmer, Phys. Rev. **28**, 1223, 1926.

[5]) Zuerst von A. Eucken (Preuß. Akad. d. Wiss. 1912, S. 141) beobachtet.

[6]) F. Reiche, Ann. d. Phys. **58**, 657, 1919.

[7]) E. Hutchisson und J. H. van Vleck, Phys. Rev. **25**, 243, 1925; G. H. Dieke, Physica **5**, 412, 1925; Phys. Rev. **27**, 639, 1926.

[8]) E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **30**, 341, 1925.

[9]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **28**, 980, 1926.

daß die Rotationszustände 1, 3, 5 ... mit einem nur etwa halb so großen Gewicht auftreten als die Zustände 0, 2, 4 ...

Von unserem theoretischen Gesichtspunkt aus können wir sagen, daß die Gewichte der Rotationszustände 0, 2, 4 ... sich untereinander wie 1 : 5 : 9 ... verhalten müssen, und ebenso, daß die Zustände 1, 3, 5 ... sich wie 3 : 7 : 11 ... verhalten müssen; über das Verhältnis der Gewichte der ungeraden Zustände zu den geraden können wir nichts sagen, solange wir nichts Näheres über die Eigenschaften der Kerne wissen.

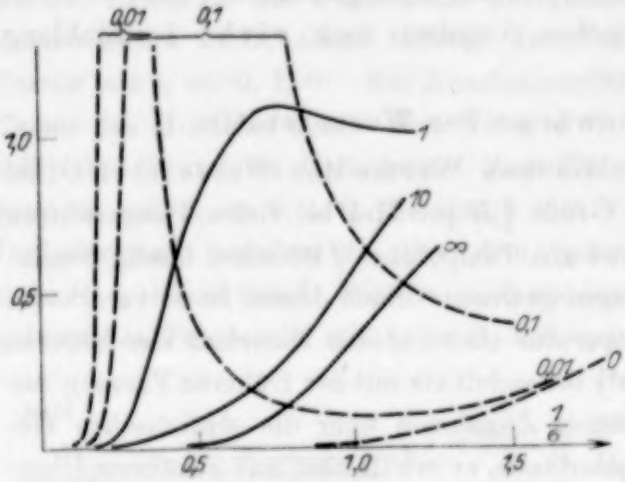


Fig. 10.

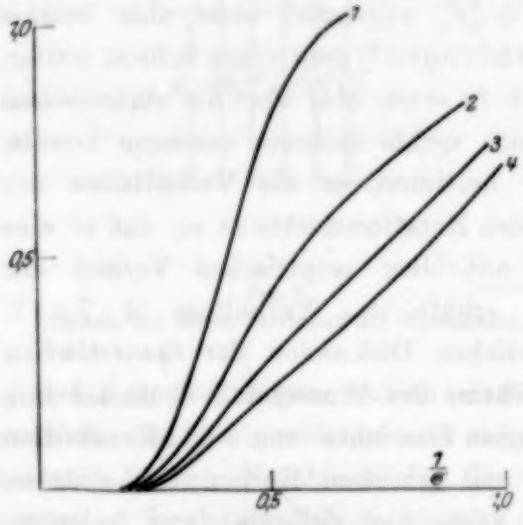


Fig. 11.

Fig. 10 und 11. Theoretische Kurven für die spezifische Wärme des Wasserstoffs.

Wir wollen also die Schrödingersche Fragestellung ein wenig abändern, indem wir das Verhältnis der Gewichte gleich

$$1\,\beta : 3 : 5\,\beta : 7 : 9\,\beta : 11 \ldots$$

setzen und β so bestimmen, daß der Anschluß der gerechneten spezifischen Wärme an die empirisch bestimmte möglichst gut wird. Wir haben zwar zwei Parameter (außer β das Trägheitsmoment) zur Verfügung; aber die empirische Kurve zeigt in ihrem flachen Anstieg bei etwa 200° abs. einen so charakteristischen Verlauf, daß die Möglichkeit, Übereinstimmung zu erzielen, nicht selbstverständlich ist.

Für den zur Rotation gehörigen Anteil der spezifischen Wärme erhält man [1]):

$$\frac{C}{R} = \sigma^2 \frac{d^2 \log Q}{d\,\sigma^2}, \tag{4}$$

[1]) Vgl. die früheren Arbeiten.

wo

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 A k T}, \tag{5}$$

$$Q = \sum_{p=0}^{\infty} g_p e^{-p(p+1)\sigma}$$

und R die molare Gaskonstante, A das Trägheitsmoment, g_p das statistische Gewicht des p-ten Rotationszustandes ist. Wir setzen also hier

$$Q = \beta[1 + 5e^{-6\sigma} + \cdots] + 3 + 7e^{-12\sigma} + \cdots$$

Bei der numerischen Rechnung sind die vier angegebenen Glieder benutzt (bei $\beta = 0$ die vier ersten nicht verschwindenden Glieder).

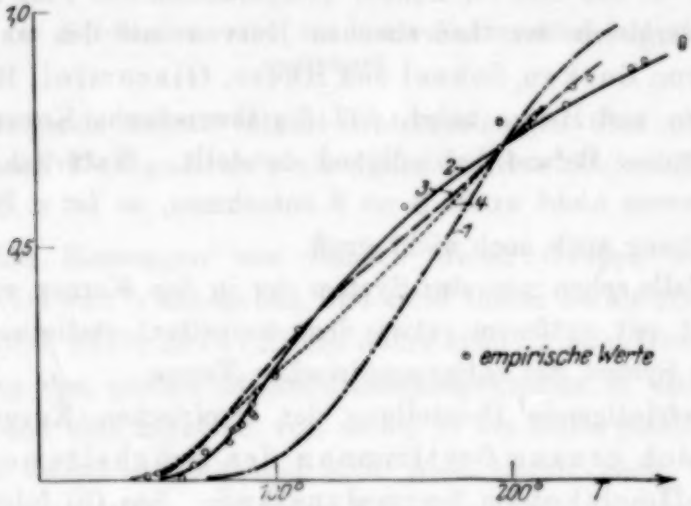


Fig. 12.

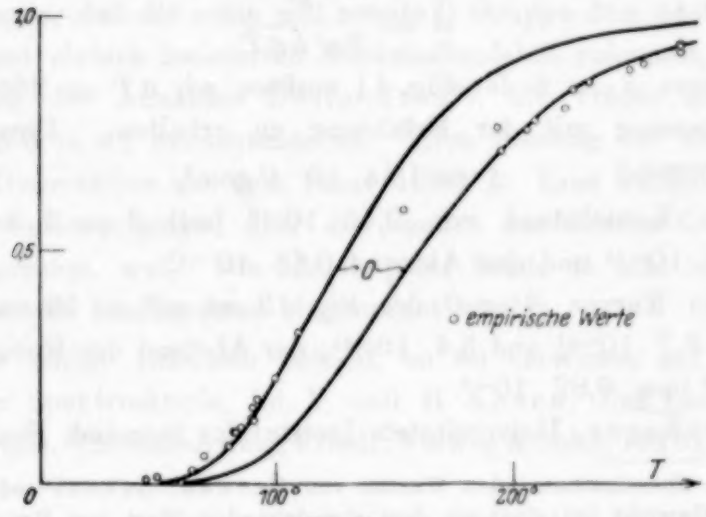


Fig. 13.

Fig. 12 und 13. Vergleich mit den empirischen Werten der spezifischen Wärme des Wasserstoffs.

Für größere Werte von β wurde C/R in eine nach Potenzen von $1/\beta$ fortschreitende Reihe, für kleine β in eine nach Potenzen von β fort-

schreitende Reihe entwickelt. Um einen Überblick über die Abhängigkeit der Funktion (4) von β zu geben, ist sie in Fig. 10 für $\beta = 0$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{10}$, 1, 10, ∞ als Funktion von $1/\sigma$ dargestellt. In Fig. 11 sind noch diejenigen Funktionen, die eine gewisse Ähnlichkeit mit dem empirischen Verlauf haben, nämlich die mit $\beta = 1, 2, 3, 4$ dargestellt. In Fig. 12 schließlich ist A so bestimmt, daß bei dem empirisch gut bestimmten Wert von 196° abs. Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment herrscht [1]). In Fig. 13 ist die Kurve $\beta = 0$ gezeichnet; einmal ist A so gewählt, daß für tiefe Temperaturen Übereinstimmung herrscht, das andere Mal so, daß dies für höhere Temperaturen der Fall ist.

Der Vergleich der theoretischen Kurven mit den experimentellen Werten [2]) von Eucken, Scheel und Heuse, Giacomini, Brinkworth, Partington und Howe zeigt, daß die theoretische Kurve mit $\beta = 2$ den empirischen Befund befriedigend darstellt. Natürlich können wir aus den Kurven nicht exakt $\beta = 2$ entnehmen, so ist z. B. bei $\beta = 3$ die Abweichung auch noch nicht groß.

Jedenfalls sehen wir: das System der in den Kernen symmetrischen Terme tritt mit größerem (etwa dem doppelten) statistischen Gewicht auf, als das System der antisymmetrischen Terme.

Die befriedigende Darstellung der empirischen Kurve ermöglicht eine ziemlich genaue Bestimmung des Trägheitsmomentes der Wasserstoffmolekel im Normalzustand. Aus (5) folgt:

$$A = \frac{h^2}{8\pi^2 k \sigma T}.$$

In der Kurve $\beta = 2$ der Fig. 11 mußten wir $\sigma T = 256$ setzen, um Übereinstimmung mit der Erfahrung zu erhalten. Dies liefert ein Trägheitsmoment $A = 1{,}54 \cdot 10^{-41}\,\mathrm{gcm}^2$, oder einen Kernabstand von $0{,}43 \cdot 10^{-8}$ [mit $\beta = 3$ erhielten wir $A = 1{,}69 \cdot 10^{-41}$ und den Abstand $0{,}45 \cdot 10^{-8}$].

In den Kurven $\beta = 0$ der Fig. 13 ist $\sigma T = 59$ und 73. Dies gibt $A = 6{,}7 \cdot 10^{-41}$ und $5{,}4 \cdot 10^{-41}$; der Abstand der Kerne wäre dann $0{,}92 \cdot 10^{-8}$ bzw. $0{,}82 \cdot 10^{-8}$.

Kopenhagen, Universitetets Institut for teoretisk Fysik.

[1]) Den übereinstimmenden Werten von Eucken, Scheel und Heuse wird dabei mehr Gewicht beigelegt als dem abweichenden Wert von Brinkworth.

[2]) A. Eucken l. c.; K. Scheel u. H. Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473, 1913; F. A. Giacomini, Phil. Mag. **50**, 146, 1925; J. H. Brinkworth, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 510, 1925; J. R. Partington u. A. B. Howe, Proc. Roy. Soc. (A) **109**, 286, 1925. Vgl. auch die Zusammenstellung bei E. Hutchisson, Phys. Rev. **28**, 1022, 1926.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Über den Bau der sogenannten dritten positiven Stickstoffgruppe. (NO-Banden.)

Von **Maria Guillery** in Bonn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Das Spektrum der NO-Banden wird mit einer Vakuumröhre aufgenommen und analysiert.

Die vorliegende Arbeit enthält Untersuchungen über ein Bandensystem, das nach Deslandres[1]) als dritte positive Stickstoffgruppe bezeichnet wird.

Die ersten Messungen von Banden dieser Gruppe werden von Liveing und Dewar[2]) angegeben, und zwar finden sie als Hauptkanten: $\lambda = 2718, 2588, 2479, 2373$. Einige Jahre später nimmt Deslandres[1]) eine Einteilung des ganzen Stickstoffbandenspektrums in vier Gruppen, drei positive und eine negative, vor, wobei er die dritte positive Gruppe, deren Kanten zwischen 2000 und 3000 Å.-E. liegen, einer Verbindung von N und O zuschreibt. Zu dieser Einteilung läßt sich heute mit Bestimmtheit sagen, daß die erste und zweite[3]) Gruppe dem neutralen, die negative[4]) dem einfach ionisierten Stickstoffmolekül zukommt, während, in Bestätigung der Annahme Deslandres[1]), als Träger der dritten Gruppe das NO (s. u.) anzunehmen ist. Eine Messung der Kanten gibt er in seiner Dissertation aus dem Jahre 1888[5]). Eine weitere Arbeit[6]) bringt dann Untersuchungen über die Banden der dritten Gruppe mit größerer Dispersion, wobei die Linien jeder Bande in acht Serien oder in vier Serien von Linienpaaren eingeordnet werden.

Was die übrige Literatur betrifft, so sei verwiesen auf Kaysers Handbuch der Spektroskopie, Bd. V, und H. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1913). Erwähnt

---

[1]) H. Deslandres, C. R. **101**, 1256—1260, 1885.
[2]) G. D. Liveing and J. Dewar, Proc. Roy. Soc. (A) **34**, 418—429, 1882.
[3]) P. Lindau, ZS. f. Phys. **26**, 343—370, 1924 und **30**, 187—199, 1924.
[4]) M. Fassbender, ebenda **30**, 73—92, 1924.
[5]) H. Deslandres, Ann. chim. phys. (6) **15**, 5—86, 1888.
[6]) H. Deslandres et A. Kannapell, C. R. **139**, 584—589, 1904.

seien hier noch die Untersuchungen von Bair[1]) und Leifson[2]), auf die an anderer Stelle näher eingegangen werden soll.

Experimentelles. Die Aufnahmen zur Untersuchung der dritten positiven Stickstoffgruppe wurden an einem der großen 6,4-m-Gitter des Bonner physikalischen Instituts gemacht. Einige Vorarbeiten hatten den Zweck, die günstigsten Versuchsbedingungen und eine geeignete Lichtquelle auszuprobieren. Als solche diente zunächst ein Bogen, der in Luft bei Atmosphärendruck zwischen Kupferelektroden von 1 cm Durchmesser brannte. Wie Hagenbach[3]) und besonders Konen[4]) gezeigt haben, treten regelmäßig in vielen Metallbogen, insbesondere denjenigen zwischen Cu-Elektroden, die hier in Frage stehenden Banden auf. Es zeigte sich, daß mit steigender Spannung und zunehmender Bogenlänge die Intensität der Banden wächst. Immerhin ist auch hier die Intensität noch relativ gering. Bei einer Spannung von 370 Volt und 1,8 cm Bogenlänge genügten nämlich Belichtungszeiten bis zu vier Stunden noch nicht, die Banden bei größter Dispersion mit hinreichender Intensität zu erhalten.

Viel intensiver erhält man die Banden jedoch in der von Frerichs[5]) beschriebenen Röhre mit Aluminiumhohlkathode, die mit Gleichstrom betrieben wird. Die Röhre war mit Luft unter geeignetem Druck gefüllt. Es gelang, mit dieser Anordnung bei zwei- bis dreistündiger Belichtung in der zweiten Ordnung eines großen Gitters (Dispersion 1,31 Å.-E./mm) die erforderlichen Aufnahmen zu machen, die die nach Blau abschattierten Doppelbanden der Deslandresschen dritten positiven Gruppe gut ausexponiert zeigen.

Kantenschema. Zunächst wurden nun nach dem von P. Lindau beschriebenen Projektionsverfahren[6]) die sämtlichen Kanten ausgemessen, soweit ihre Lage trotz der Überlagerungen zu erkennen war, die teils durch die Banden der zweiten positiven oder der negativen Stickstoffgruppe, teils durch das Ineinandergreifen der einzelnen Linienserien verursacht wurden. Die Einstellung der Apparate war so gewählt, daß einer Differenz von 1 cm auf dem Projektionsschirm eine Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda = 1$ Å.-E. entsprach. Durch eine Millimetereinteilung auf dem

[1]) W. H. Bair, Astrophys. Journ. **52**, 301—316, 1920.
[2]) S. W. Leifson, ebenda **63**, 73—90, 1926.
[3]) A. Hagenbach, Phys. ZS. **10**, 649—657, 1909.
[4]) H. Konen, Festschr. d. med.-naturw. Ges. in Münster, S. 28—42, 1912.
[5]) R. Frerichs, ZS. f. Phys. **35**, 683—688, 1926.
[6]) P. Lindau, ebenda **25**, 247—252, 1924.

Schirm waren die Zehntel Å.-E. noch genau ablesbar, die Hundertstel mußten geschätzt werden. Als Normalen galten die in internationalen Einheiten angegebenen Eisennormalen der Burnsschen Messungen [1]).

Für manche Zwecke ist es noch bequemer, zuerst Vergrößerungen herzustellen und an diesen mit gewöhnlichen Maßstäben zu messen. Das Verfahren, das im Grunde auf dasselbe hinausläuft wie das Projektionsverfahren, empfiehlt sich namentlich bei der Untersuchung von Bandenspektren, weil man auf den Vergrößerungen die Linien auf einmal vor Augen hat und Zusammenhänge vielfach ohne jede Rechnung erkennt. Ich lasse die Zusammenstellung zweier einfacher Meßreihen folgen, aus der man ersehen kann, daß die Messung an der Vergrößerung zuverlässiger ist. Die beiden Komponenten einer Doppelkante sind in der Tabelle durch { zusammengefaßt. In den mit * bezeichneten Fällen handelt es sich offenbar um grobe Ablesungsfehler, die dadurch verursacht sind, daß der Ort der Kante, der an und für sich schon schwierig festzustellen ist, an einer Vergrößerung leichter aufgefunden werden kann als in der Projektion. Man sehe auch weiter unten den Vergleich zwischen Messungen mit Komparator und Messungen an Vergrößerungen.

Messungen auf der Vergrößerung	Messungen auf der Projektion	Messungen auf der Vergrößerung	Messungen auf der Projektion
{ 2362,36	{ 2362,05*	{ 2586,31	{ 2586,28
{ 2369,05	{ 2369,08	{ 2594,31	{ 2594,28
{ 2470,03	{ 2470,06	{ 2670,24	{ 2671,07*
{ 2477,30	{ 2477,31	{ 2678,58	{ 2679,87*
{ 2439,38		{ 2712,03	
{ 2445,75		{ 2720,80	2720,82
{ 2550,02		{ 2848,20	{ 2848,52*
{ 2557,79	2557,79	{ 2858,00	{ 2858,00

Die Einordnung der NO-Banden in ein Kantenschema konnte auf Grund der eingangs erwähnten Messungen Deslandres' [2]) und Bairs ausgeführt werden, so daß von einer Neuausmessung der gesamten Kanten hier abgesehen wurde. Die genannten Untersuchungen sind in Emission, aber mit geringer Dispersion ausgeführt, die wohl nicht in allen Fällen eine Trennung der Komponenten einer Doppelkante erlaubte, wodurch die auftretenden Unregelmäßigkeiten in den Differenzen des Schemas zu

[1]) H. Kayser und H. Konen, Handb. d. Spektroskopie VII, 423—489. Leipzig, Hirzel, 1924.

[2]) H. Kayser, ebenda V, 833—834. Leipzig, Hirzel, 1910.

Kantenschema.

n	$n'=0$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	2268 D 9 B	2369	**2477**	**2594**	**2721**	2858	3007 D 8 B	3170 B	3375 B				
1	2154 D 7 B	2244 { D B	2330 B	2446	**2558**	2679	2809 D 10 B	2949 B	3112 B	3278 B	3458 B		
2	2060 B	2134 B	2222 D 1 B	2316 { D B	2417 D 26 B	2525 { D B	2639 { D B	2763 B	2898 B	3044 B	3201 B		
3	1961 B	2035 B	2115 B	2198 B	2289 { D B	2385 B	2499 D 7 B	2610 B	2736 B	2849 B	2984 B	3120 B	3303 B
4		1953 B	2021 B	2099 B	2181 B								
5			1935 B	2003 B	2078 B								
6				1907 B	1984 B								
7													

erklären sind. Die hier mit großer Dispersion neu ausgemessenen Kanten sind an der betreffenden Stelle (ohne Bezeichnung) in das Schema eingefügt.

Nun liegt ferner eine Untersuchung über das Absorptionsspektrum des NO im Schumanngebiet von Leifson[1]) vor, deren Resultate wohl die Zugehörigkeit der hier in Emission untersuchten Banden zum NO sicherstellen dürften. Die großen Abweichungen der Messungen Leifsons von denen Bairs sind wohl darin begründet, daß es sich hier um Absorptionsmessungen schwacher Dispersion handelt, die sich, wie Leifson ausdrücklich erwähnt, auf die Mitte der unaufgelösten Bande, nicht auf die Kante beziehen. Die Reihe

$\lambda =$ 2265, 2151, 2049, 1957, 1877, 1800, 1730, 1667 (Leifson)
2268, 2154, 2060, 1961, (Schema)

dürfte also der ersten Vertikalreihe des Schemas und ihrer Fortsetzung entsprechen und demnach die Bande 2268 Deslandres' dem Grundzustand, d. h. also dem Übergang (0,0) zuordnen.

Einordnung und Messung der Linien. Weiterhin wurde eine genaue Analyse der Feinstruktur an vier Banden ausgeführt, nämlich an (0,2) $\lambda = 2477$, (0,3) $\lambda = 2594$, (0,4) $\lambda = 2721$ und (1,4) $\lambda = 2558$.

In jeder dieser Banden wurden die Linien entsprechender Intensität durch Aufsuchen konstanter zweiter Wellenlängendifferenzen auf den Vergrößerungen in Serien eingeordnet. Die sämtlichen Linien, die zur gleichen Doppelbande gehören, ließen sich auf diese Weise zu acht Serien zusammenfassen, die später als P_i-, Q_i-, R_i- und R_i'-Zweig ($i = 1, 2$)

[1]) S. W. Leifson, l. c.

gedeutet werden sollen, wobei der Index 1 zur Komponente geringerer Frequenz der Doppelkante gehört. Die P-Zweige erstrecken sich, von der Nullininie ausgehend, zunächst nach der Seite größerer λ hin bis zur Linie $m = 7$ oder 8 und kehren dann um.

Dadurch erhält jede der Doppelkanten eine schwache Vorkante. Ähnlich verlaufen die Q-Zweige, kehren aber schon bei der dritten Linie

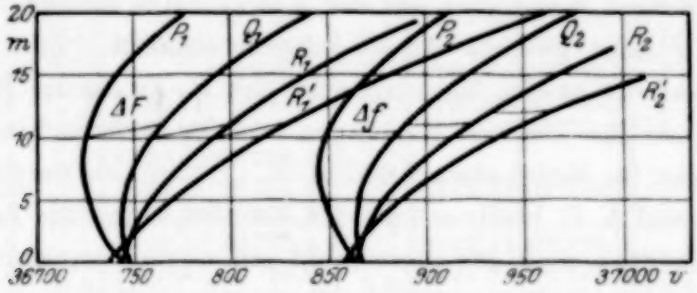


Fig. 1.

um, welche die ins Auge fallende Kante bildet. Die R- und R'-Zweige laufen von der Nullinie aus nur nach der blauen Seite des Spektrums hin (Fig. 1). R- und Q-Zweige zeigen gleiche, große Intensität und sind daher bis zur Linie $m = 40$ leicht meßbar, während von den sehr viel schwächeren P- und R'-Zweigen nur etwa 25 bis 30 Glieder ausgemessen werden konnten.

Die intensivsten Zweige aller Banden, das sind also Q-, R- und teilweise auch noch die P-Zweige, wurden auf den Vergrößerungen mit

m	Meßmaschine	Maßstab	m	Meßmaschine	Maßstab
3	2720,173	2720,17	23	2705,279	2705,27
4	2719,909	2719,90	24	2704,003	2704,00
5	2719,592	2719,60	25	2702,683	2702,69
6	2719,228	2719,23	26	2701,316	2701,32
7	2718,817	2718,82	27	2699,896	2699,90
8	2718,336	2718,34	28	2698,433	2698,44
9	2717,812	2717,82	29	2696,917	2696,93
10	2717,242	2717,25	30	2695,350	2695,35
11	2716,623	2716,63	31	2693,750	2693,75
12	2715,951	2715,96	32	2692,071	2692,07
13	2715,225	2715,22	33	2690,373	2690,37
14	2714,457	2714,47	34	2688,594	2688,59
15	2713,663	2713,63	35	2686,777	2686,77
16	2712,752	2712,74	36	2684,927	2684,92
17	2711,847	2711,83	37	2683,034	2683,05
18	2710,864	2710,86	38	2681,081	2681,09
19	2709,846	2709,85	39	2679,072	2679,08
20	2708,780	2708,79	40	2677,037	2677,05
21	2707,659	2707,67	41	2674,936	2674,95
22	2706,496	2706,49	42	2672,792	2672,81

Maßstab und Lupe ausgemessen, und zwar wurde zur Kontrolle die Lage jeder Linie von mehreren Normalen ausgehend bestimmt. Die Abweichungen in den Wellenlängen, die hierbei auftraten, betrugen im Mittel etwa 0,03 Å.-E.

Die Glieder der weniger intensiven Zweige wurden mit der Meßmaschine ausgemessen. Ebenso wurden zur Erreichung größerer Genauigkeit die übrigen Messungen auf der Meßmaschine nachgeprüft, wobei sich aber nur relativ geringe Abweichungen ergaben. Zum Vergleich seien als Beispiel die beiden Messungen für den R_1-Zweig der Bande 2721 nebeneinandergestellt. Bei den Messungen mit der Meßmaschine betrugen die Abweichungen im Mittel etwa 0,002 Å.-E. Da auf den Vergrößerungen nur die Hundertstel Å.-E. bestimmt werden konnten, sollen die Tausendstel, die nur Rechengrößen sind, für diese nicht mit angegeben werden.

Zur Bewertung der beiden Meßmethoden bezüglich der später abzuleitenden Kombinationsbeziehungen sei bereits hier erwähnt, daß zur eindeutigen Festlegung dieser Beziehungen sowie des Termansatzes der Zweige die mit dem Maßstab ausgeführten Messungen durchweg ausreichten; allerdings lag bei den Resultaten der Meßmaschine eine bessere zahlenmäßige Übereinstimmung vor.

Die Wellenlängen der sämtlichen Linien, in Serien geordnet, sind in den Tabellen 1 bis 4 enthalten, und zwar sind die Resultate der Meßmaschine angegeben. Die Schwingungszahlen sind den Tabellen von Kayser entnommen [1]), wobei nur die Hundertstel Ångström-Einheiten berücksichtigt wurden.

Die Anfangsglieder der Serien und die Linien der Kante waren in den meisten Fällen nicht genau meßbar; ihre Schwingungzahlen wurden daher entsprechend dem später aufzustellenden Termansatz berechnet und mit * versehen den Tabellen beigefügt. Bei den schwachen R'-Zweigen konnte die Lage der Linien erst für ziemlich große Laufzahlen festgestellt werden, und auch dann ließen sich in vielen Fällen wegen Überlagerung durch die anderen, intensiveren Zweige keine genauen Werte für die Wellenlänge bestimmen. Solche Linien wurden in den Tabellen mit ° bezeichnet.

Bei der Bande 2558, deren Intensität, wie bei allen Banden der zweiten Horizontalreihe des Schemas, sehr viel geringer ist als bei den Gliedern der ersten, war es überhaupt nicht möglich, P_i- und R_i'-Zweige auszumessen, so daß hier nur R_i- und Q_i-Zweige angegeben werden konnten.

[1]) H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen der auf des Vakuum reduzierten Wellenlängen zwischen λ 2000 Å.-E. und λ 10000 Å.-E. Leipzig, S. Hirzel, 1925.

Tabelle 1a.

Bande (0,4), $\lambda = 2721$.

m	R_1 (m)			Q_1 (m)			P_1 (m)			R'_1 (m)		
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\nu\,\Delta$
1	—	36746,0*	2,3	—	36744,4*	−0,9	2721,07	36739,4	−4,5			
2	—	36748,3*	3,2	—	36743,5*	−0,5	2721,40	36734,9	−3,6			
3	2720,17	36751,5	3,6	2720,80	36743,0	+0,8	2721,67	36731,3	−2,8			
4	2719,91	36755,1	4,3	—	36743,8*	0,4	2721,88	36728,5	−2,3			
5	2719,59	36759,4	4,8	2720,71	36744,2	1,8	2722,05	36726,2	−1,7			
6	2719,23	36764,2	5,6	2720,58	36746,0	2,4	2722,17	36724,5		2718,16	36778,7	9,4
7	2718,82	36769,8	6,5	2720,40	36748,4	3,0				2717,47	36788,1	9,4
8	2718,34	36776,3	7,2	2720,18	36751,4	3,8	2722,23	36723,7		2716,77	36797,5	10,6
9	2717,81	36783,5	7,7	2719,90	36755,2	4,4				2715,99	36808,1	10,2
10	2717,24	36791,2	8,4	2719,57	36759,6	5,2	2722,12	36725,2	+1,9	2715,24⁰	36818,3	12,3
11	2716,62	36799,6	9,0	2719,19	36764,8	5,8	2721,98	36727,1	+2,4	2714,33⁰	36830,6	12,5
12	2715,95	36808,6	9,8	2718,76	36770,6	6,5	2721,80	36729,5	+3,3	2713,41	36843,1	12,6
13	2715,23	36818,4	10,4	2718,28	36777,1	7,2	2721,56	36732,8	+3,9	2712,48⁰	36855,7	14,2
14	2714,46	36828,8	11,3	2717,75	36784,3	7,8	2721,27	36736,7	4,7	2711,44⁰	36869,9	14,1
15	2713,63	36840,1	12,0	2717,17	36792,1	8,7	2720,92	36741,4	5,0	2710,40⁰	36884,0	15,4
16	2712,75	36852,1	12,2	2716,53	36800,8	9,2	2720,55	36746,4	6,2	2709,27	36899,4	15,8
17	2711,85	36864,3	13,4	2715,85	36810,0	9,9	2720,09	36752,6	6,6	2708,11⁰	36915,2	16,5
18	2710,86	36877,7	13,8	2715,12	36819,9	10,7	2719,60	36759,2	7,3	2706,90	36931,7	17,2
19	2709,85	36891,5	14,6	2714,33	36830,6	11,3	2719,06	36766,5	8,3	2705,64	36948,9	17,8
20	2708,78	36906,1	15,2	2713,50	36841,9	12,1	2718,45	36774,8	8,5	2704,34	36966,7	18,6
21	2707,66	36921,3	15,9	2712,61	36854,0	12,5	2717,82	36783,3	9,4	2702,98⁰	36985,3	19,3
22	2706,50	36937,2	16,6	2711,69	36866,5	13,6	2717,13	36792,7	10,4	2701,57	37004,6	19,4
23	2705,28	36953,8	17,5	2710,69	36880,1	14,1	2716,36	36803,1	11,0	2700,15⁰	37024,0	20,9
24	2704,00	36971,3	18,1	2709,65	36894,2	14,7	2715,55	36814,1	11,5	2698,63	37044,9	21,4
25	2702,68	36989,4	18,6	2708,57	36908,9	15,6	2714,70	36825,6	12,5	2697,07	37066,3	21,9
26	2701,32	37008,0	19,5	2707,43	36924,5	16,2	2713,78	36838,1		2695,48⁰	37088,2	22,8
27	2699,90	37027,5	20,0	2706,24	36940,7	17,0				2693,82	37111,0	23,2
28	2698,44	37047,5	20,9	2704,99	36957,7	17,5				2692,14	37134,2	24,4
29	2696,92	37068,4	21,5	2703,71	36975,2	18,7				2690,37⁰	37158,6	24,5
30	2695,35	37089,9	22,1	2702,35	36993,9	18,7				2688,60⁰	37183,1	25,1
31	2693,75	37112,0	23,1	2700,98	37012,6	19,8				2686,78⁰	37208,2	25,7
32	2692,07	37135,1	23,5	2699,54	37032,4	20,3				2684,93⁰	37233,9	26,3
33	2690,37	37158,6	24,6	2698,06	37052,7	21,3				2683,03	37260,2	28,8
34	2688,59	37183,2	25,0	2696,51	37074,0	21,7				2680,96	37289,0	
35	2686,78	37208,2	25,7	2694,93	37095,7	22,6						
36	2684,93	37233,9	26,3	2693,29	37118,3	23,2						
37	2683,03	37260,2	27,1	2691,61	37141,5	24,0						
38	2681,08	37287,3	28,0	2689,87	37165,5	24,8						
39	2679,07	37315,3	28,3	2688,08	37190,3	25,1						
40	2677,04	37343,6	29,3	2686,26	37215,4	26,1						
41	2674,94	37372,9	30,1	2684,38	37241,5	26,8						
42	2672,79	37403,0	30,7	2682,45	37268,3	27,4						
43	2670,60	37433,7	31,4	2680,48	37295,7	28,4						
44	2668,36	37465,1	32,2	2678,44	37324,1	28,9						
45	2666,07	37497,3	32,8	2676,37	37353,0							
46	2663,74	37530,1	33,4									
47	2661,37	37563,5	34,2									
48	2658,95	37597,7	35,8									
49	2656,42	37633,5	35,7									
50	2653,90	37669,2										

Tabelle 1b.

Bande (0,4), $\lambda = 2721$.

m	R_2 (m)			Q_2 (m)			P_2 (m)			R'_2 (m)		
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$
1	—	36864,6*	2,3	2711,96	36862,8	−0,7	2712,28	36858,4	−4,3			
2	—	36866,9*	3,0	2712,01	36862,1	−0,1	2712,60	36854,1	−3,3			
3	2711,44	36869,9	3,9	—	36862,0*	+0,6	2712,84	36850,8	−2,4			
4	2711,15	36873,8	4,9	—	36862,6*	1,7	2713,02	36848,4	−1,9			
5	2710,79	36878,7	5,3	2711,85	36864,3	2,0	2713,16	36846,5	−1,2			
6	2710,40	36884,0	6,3	2711,70	36866,3	3,2		36845,3*	+0,2			
7	2709,94	36890,3	6,8	2711,47	36869,5	3,5	2713,23	36845,5	−0,2			
8	2709,44	36897,1	7,7	2711,21	36873,0	4,6		36845,3*	+2,0			
9	2708,87	36904,8	8,5	2710,87	36877,6	5,3	2713,10	36847,3	2,0			
10	2708,25	36913,3	9,3	2710,48	36882,9	6,0	2712,95	36849,3	2,6			
11	2707,57	36922,6	10,2	2710,04	36888,9	6,8	2712,76	36851,9	4,0			
12	2706,82	36932,8	10,6	2709,54	36895,7	7,5	2712,47	36855,9	4,2	2704,50?	36964,5	14,3
13	2706,04	36943,4	11,5	2708,99	36903,2	8,5	2712,16	36860,1	5,0	2703,45	36978,8	15,8
14	2705,20	36954,9	12,3	2708,37	36911,7	8,9	2711,79	36865,1	6,0	2702,30	36994,6	15,7
15	2704,30	36967,2	12,9	2707,71	36920,6	9,9	2711,35	36871,1	6,4	2701,15	37010,3	16,5
16	2703,35	36980,1	13,6	2706,99	36930,5	10,3	2710,88	36877,5	7,6	2699,95	37026,8	17,0
17	2702,36	36993,7	14,6	2706,23	36940,8	11,5	2710,32	86885,1	8,2	2698,71	37043,8	17,5
18	2701,30	37008,3	15,9	2705,39	36952,3	12,2	2709,72	36893,3	9,0	2697,43	37061,3	18,6
19	2700,14	37024,2	15,7	2704,50	36964,5	12,7	2709,06	36902,3	9,4	2696,08	37079,9	19,1
20	2698,99	37039,9	16,8	2703,57	36977,2	13,5	2708,37	36911,7	10,8	2694,69	37099,0	20,1
21	2697,77	37056,7	17,3	2702,58	36990,7	14,3	2707,57	36922,5	10,8	2693,23	37119,1	20,7
22	2696,51	37074,0	18,4	2701,54	37005,0	15,2	2706,78	36933,3	11,9	2691,73	37139,8	21,4
23	2695,17	37092,4	19,4	2700,43	37020,2	15,9	2705,91	36945,2	12,6	2690,18	37161,2	23,4
24	2693,76	37111,8	19,6	2699,26	37036,1	16,5	2704,99	36957,8	13,5	2688,49	37184,6	
25	2692,34	37131,4	20,5	2698,06	37052,6	17,4	2704,00	36971,3	14,1			
26	2690,86	37151,9	21,1	2696,80	37070,0	18,2	2702,97	36985,4	15,0			
27	2689,33	37173,0	22,0	2695,48	37088,2	18,7	2701,87	37000,4	15,7			
28	2687,74	37195,0	22,9	2694,12	37106,9	19,7	2700,73	37016,1	16,3			
29	2686,08	37217,9	23,5	2692,69	37126,6	20,1	2699,54	37032,4	17,1			
30	2684,39	37241,4	24,3	2691,23	37146,7	21,3	2698,29	37049,5	18,0			
31	2682,64	37265,7	25,0	2689,69	37168,0	21,8	2696,98	37067,5	18,7			
32	2680,84	37290,7	25,7	2688,11	37189,8	22,5	2695,62	37086,2	19,4			
33	2678,99	37316,4	26,7	2686,49	37212,3	23,2	2694,21	37105,6	20,2			
34	2677,08	37343,1	27,0	2684,81	37235,5	24,0	2692,75	37125,8	20,8			
35	2675,14	37370,1	27,8	2683,08	37259,5	24,8	2691,24	37146,6	21,4			
36	2673,15	37397,9	28,5	2681,30	37284,3	25,4	2689,69	37168,0	22,1			
37	2671,12	37426,4	29,6	2679,47	37309,7	26,4	2688,09	37190,1	23,3			
38	2669,01	37456,0	29,9	2677,58	37336,1	26,6	2686,41	37213,4	23,8			
39	2666,88	37485,9	30,8	2675,67	37262,7	28,0	2684,69	37237,2	24,3			
40	2664,69	37516,7	31,7	2673,67	37390,7	28,4	2682,94	37261,5	25,8			
41	2662,44	37548,4	32,2	2671,64	37419,1	29,1	2681,08	37287,3	25,9			
42	2660,16	37580,6	32,9	2669,56	37448,2	29,9	2679,22	37313,2	26,8			
43	2657,83	37613,5	34,0	2667,43	37478,1	30,4	2677,30	37340,0	27,3			
44	2655,43	37647,5	34,2	2665,27	37508,5	31,7	2675,34	37367,3	27,2			
45	2653,02	37681,7		2663,02	37540,2	31,6	2673,40	37394,5				
46				2660,78	37571,8	33,1						
47				2658,44	37604,9	33,4						
48				2656,08	37638,3							

Tabelle 2a.

Bande (0,3), $\lambda = 2594$.

m	R_1 (m)			Q_1 (m)			P_1 (m)			R_1' (m)		
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$
1	—	38537,2*		2594,25	38535,3		2594,55	38530,8				
			2,1			−0,7			−4,4			
2	2593,98	38539,3		—	38534,6*		2594,85	38526,4				
			2,8			−0,4			−3,7			
3	2593,79	38542,1		—	38534,2*		2595,10	38522,7				
			3,9			−0,3			−3,0			
4	2593,53	38546,0		2594,34	38533,9		2595,30	38519,7				
			4,6			+0,6			−2,4			
5	2593,22	38550,6		2594,30	38534,5		2595,46	38517,3				
			4,6			2,3			−1,6			
6	2592,91	38555,2		2594,15	38536,8		2595,57	38515,7				
			5,6			2,5			−1,4			
7	2592,53	38560,8		2593,98	38539,3		2595,66	38514,3				
			6,1			2,5			−0,6			
8	2592,12	38566,9		2593,81	38541,8		2595,70	38513,7				
			6,7			3,6			+0,5			
9	2591,67	38573,6		2593,57	38545,4		—	38514,2*				
			7,5			4,1			0,1			
10	2591,17	38581,1		2593,29	38549,5		2595,66	38514,3				
			8,2			4,8			1,8			
11	2590,62	38589,3		2592,97	38554,3		2595,54	38516,1				
			8,6			5,2			2,3			
12	2590,04	38597,9		2592,62	38559,5		2595,39	38518,4				
			9,4			5,9			2,5			
13	2589,41	38607,3		2592,22	38565,4		2595,22	38520,9				
			10,0			7,0			3,4			
14	2588,74	38617,3		2591,75	38572,4		2594,99	38524,3				
			10,6			7,2			4,0			
15	2588,03	38627,9		2591,27	38579,6		2594,72	38528,3				
			11,3			8,0			4,4			
16	2587,27	38639,2		2590,73	38587,6		2594,42	38532,7		2584,00⁰	38688,1	
			11,8			8,8			5,8			14,7
17	2586,48	38651,0		2590,14	38596,4		2594,03	38538,5		2583,02⁰	38702,8	
			12,6			9,1			6,0			16,3
18	2585,64	38663,6		2589,53	38605,5		2593,63	38544,5		2581,93⁰	38719,1	
			13,3			10,0			6,5			16,1
19	2584,75	38676,9		2588,86	38615,5		2593,19	38551,0		2580,86⁰	38735,2	
			14,2			10,6			7,5			17,3
20	2583,80	38691,1		2588,15	38626,1		2592,69	38558,5		2579,71⁰	38752,5	
			14,4			11,0			8,3			18,0
21	2582,84	38705,5		2587,41	38637,1		2592,13	38566,8		2578,51⁰	38770,5	
			15,3			12,1			8,5			18,2
22	2581,82	38720,8		2586,60	38649,2		2591,56	38575,3		2577,30	38788,7	
			15,9			12,4			9,2			19,6
23	2580,76	38736,7		2585,77	38661,6		2590,94	38584,5		2576,00	38808,3	
			16,5			13,6			10,0			19,7
24	2579,66	38753,2		2584,86	38675,2		2590,27	38594,5		2574,69	38828,0	
			17,1			14,3			10,9			20,5
25	2578,52	38770,3		2583,91	38689,5		2589,54	38605,4		2578,33	38848,5	
			17,9			14,2			11,7			21,0
26	2577,33	38788,2		2582,96	38703,7		2588,75	38617,1		2571,94	38869,5	
			18,6			15,3						21,8
27	2576,10	38806,8		2581,94	38719,0					2570,50	38891,3	
			19,4			15,9						22,2
28	2574,81	38826,2		2580,88	38734,9					2569,03⁰	38913,5	
			19,9			16,7						23,2
29	2573,49	38846,1		2579,77	38751,6					2567,50	38936,7	
			20,5			17,5						24,1
30	2572,13	38866,6		2578,60	38769,1					2565,92	38960,8	
			21,1			18,1						24,4
31	2570,74	38887,7		2577,40	38787,2					2564,31⁰	38985,2	
			21,9			18,3						25,1
32	2569,29	38909,6		2576,18	38805,5					2562,66	39010,3	
			22,6			19,0						25,6
33	2567,80	38932,2		2574,92	38824,5					2560,98	39035,9	
			23,0			20,0						26,3
34	2566,28	38955,2		2573,60	38844,5					2559,25	39062,2	
			24,0			20,8						
35	2564,70	38979,2		2572,22	38865,3							
			24,4			21,3						
36	2563,10	39003,6		2570,81	38886,6							
			25,2			21,6						
37	2561,44	39028,8		2569,38	38908,2							
			25,8									
38	2559,75	39054,6										
			26,4									
39	2558,02	39081,0										
			27,1									
40	2556,25	39108,1										
			28,0									
41	2554,42	39136,1										
			28,4									
42	2552,57	39164,5										
			29,1									
43	2550,67	39193,6										
			29,7									
44	2548,74	39223,3										
			30,8									
45	2546,74	39254,1										
			31,2									
46	2544,72	39285,3										
			32,3									
47	2542,63	39317,6										

Tabelle 2b. **Bande (0,3), $\lambda = 2594$.**

m	R_2 (m)			Q_2 (m)			P_2 (m)			R'_2 (m)		
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$
1	—	38656,6*	1,9	—	38655,0*	−1,1	2586,65	38648,5	−3,7			
2	2585,98	38658,5	3,4	2586,29	38653,9	−0,6	2586,90	38644,8	−3,5			
3	2585,75	38661,9	3,8	2586,33	38653,3	+0,7	2587,13	38641,3	−3,7			
4	2585,50	38665,7	4,3	2586,28	38654,0	1,5	2587,38	38637,6				
5	2585,21	38670,0	5,1	2586,18	38655,5	2,1	—	—				
6	2584,87	38675,1	6,1	2586,04	38657,6	2,4	2587,47	38636,2	−0,2			
7	2584,46	38681,2	7,2	2585,88	38660,0	3,7	—	38636,0*	+0,4			
8	2583,98	38688,4	7,9	2585,63	38663,7	4,2	2587,46	38636,4	1,2	2582,61	38708,9	10,2
9	2583,52	38696,3	7,2	2585,35	38667,9	5,1	2587,38	38637,6	1,6	2581,93⁰	38719,1	12,2
10	2582,97	38703,5	9,0	2585,01	38673,0	5,7	2587,27	38639,2	2,3	2581,12	38731,3	12,5
11	2582,37	38712,5	9,9	2584,63	38678,7	6,1	2587,12	38641,5	4,2	2580,28⁰	38743,8	13,0
12	2581,71	38722,4	10,2	2584,22	38684,8	7,2	2586,84	38645,7	4,0	2579,49⁰	38755,8	13,0
13	2581,03	38732,6	11,3	2583,74	38692,0	8,0	2586,57	38649,7	4,5	2578,62⁰	38768,8	15,5
14	2580,28	38743,9	11,9	2583,21	38700,0	8,5	2586,27	38654,2	4,3	2577,59	38784,3	15,1
15	2579,49	38755,8	12,5	2582,64	38708,5	9,4	2585,98	38658,5	6,0	2576,59	38799,4	15,8
16	2578,66	38768,3	13,2	2582,01	38717,9	9,5	2585,58	38664,5	6,9	2575,54	38815,2	16,4
17	2577,78	38781,5	14,0	2581,38	38727,4	11,1	2585,12	38671,4	7,1	2574,45	38831,6	16,8
18	2576,85	38795,5	14,7	2580,64	38738,5	11,6	2584,64	38678,5	8,7	2573,34⁰	38848,4	18,1
19	2575,87	38810,2	15,4	2579,87	38750,1	12,0	2584,06	38687,2	8,7	2572,14⁰	38866,5	18,7
20	2574,85	38825,6	16,1	2579,07	38762,1	12,7	2583,48	38695,9	9,7	2570,90⁰	38885,2	19,3
21	2573,78	38841,7	17,1	2578,22	38774,8	13,6	2582,83	38705,6	10,5	2569,63	38904,5	20,3
22	2572,65	38858,8	17,2	2577,32	38788,4	14,6	2582,13	38716,1	11,3	2568,29	38924,8	20,8
23	2571,51	38876,0	18,3	2576,35	38803,0	15,1	2581,38	38727,4	11,2	2566,92	38945,6	21,5
24	2570,30	38894,3	19,1	2575,35	38818,1	15,8	2580,63	38738,6	13,0	2565,50	38967,1	22,2
25	2569,04	38913,4	19,5	2574,30	38833,9	16,4	2579,77	38751,6	13,2	2564,04	38989,3	22,9
26	2567,75	38932,9	20,5	2573,21	38850,3	17,1	2578,89	38764,8	14,0	2562,53	39012,2	23,7
27	2566,40	38953,4	21,1	2572,08	38867,4	17,8	2577,96	38778,8	14,7	2560,98	39035,9	24,2
28	2565,01	38974,5	21,9	2570,90	38885,2	18,7	2576,98	38793,5	15,1	2559,39	39060,1	
29	2563,57	38996,4	22,4	2569,67	38903,9	19,2	2575,98	38808,6	16,2			
30	2562,10	39018,8	23,3	2568,40	38923,1	20,0	2574,90	38824,8	16,9			
31	2560,57	39042,1	23,8	2567,08	38943,1	20,8	2573,78	38841,7	17,1			
32	2559,01	39065,9	24,7	2565,71	38963,9	21,3	2572,65	38858,8	18,6			
33	2557,39	39090,6	25,4	2564,31	38985,2	22,2	2571,42	38877,4	18,9			
34	2555,73	39116,0	25,8	2562,85	39007,4	22,8	2570,17	38896,3	19,5			
35	2554,05	39141,8	26,6	2561,35	39030,2	23,5	2568,88	38915,8	20,8			
36	2552,31	39168,4	27,5	2559,81	39053,7	24,1	2567,51	38936,6	20,6			
37	2550,52	39195,9	28,2	2558,23	39077,8	25,1	2566,15	38957,2	21,8			
38	2548,69	39224,1	29,1	2556,59	39102,9	25,5	2564,72	38979,0	22,4			
39	2546,80	39253,2		2554,92	39128,4	26,2	2563,24	39001,4	23,2			
40				2553,21	39154,6	26,9	2561,72	39024,6	23,9			
41				2551,46	39181,5	27,7	2560,15	39048,5				
42				2549,66	39209,2	28,6						
43				2547,80	39237,8	29,0						
44				2545,92	39266,8	30,2						
45				2543,96	39297,0							

Tabelle 3a.

Bande (0,2), $\lambda = 2477$.

m	R_1 (m)			Q_1 (m)			P_1 (m)			R_1' (m)		
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$
1	—	40357,0*	2,3	—	40355,3*	−0,6	2477,54	40350,4	−4,4			
2	—	40359,3*	3,0	2477,28	40354,7	−0,8	2477,81	40346,0	−3,9			
3	2476,81	40362,3	3,4	—	40353.9*	+0,3	2478,05	40342,1	−3,2			
4	2476,60	40365,7	4,3	2477,31	40354,2	0,3	2478,25	40338,9	−2,6			
5	2476,34	40370,0	4,7	2477,29	40354,5	1,6	2478,41	40336,3	−1,8			
6	2476,05	40374,7	5,2	2477,19	40356,1	1,8	2478,52	40334,5	−2,0			
7	2475,73	40379,9	5,9	2477,08	40357,9	2,6	2478,64	40332,5	−0,6			
8	2475,37	40385,8	6,5	2476,92	40360,5	3,1	2478,68	40331,9				
9	2474,97	40392,3	7,2	2476,73	40363,6	3,9						
10	2474,53	40399,5	7,8	2476,49	40367,5	4,3	2478,66	40332,2	+0,8			
11	2474,05	40407,3	8,2	2476,23	40371,8	5,0	2478,61	40333,0	2,0			
12	2473,55	40415,5	9,0	2475,92	40376,8	5,7	2478,49	40335,0	2,1			
13	2473,00	40424,5	9,6	2475,57	40382,5	6,2	2478,36	40337,1	2,9			
14	2472,41	40534,1	10,2	2475,19	40388,7	6,9	2478,18	40340,0	3,6			
15	2471,79	40444,3	11,0	2474,77	40395,6	7,3	2477,96	40343,6	4,1			
16	2471,12	40455,3	11,2	2474,32	40402,9	8,0	2477,71	40347,7	4,7	2468,13⁰	40504,3	14,1
17	2470,43	40466,5	12,0	2473,83	40410,9	8,9	2477,42	40352,4	5,5	2467,27⁰	40518,4	15,1
18	2469,70	40478,5	12,8	2473,29	40419,8	9,3	2477,08	40357,9	5,9	2466,35⁰	40533,5	16,8
19	2468,92	40491,3	13,0	2472,72	40429,1	10,0	2476,72	40363,8	6,3	2465,33⁰	40550,3	16,2
20	2468,13	40504,3	14,1	2472,11	40439,1	10,4	2476,33	40370,1	7,4	2464,34	40566,5	17,5
21	2467,27	40518,4	14,4	2471,47	40449,5	11,2	2475,88	40377,5	8,0	2463,28⁰	40584,0	17,6
22	2466,39	40532,8	15,1	2470,79	40460,7	11,7	2475,39	40385,5	8,6	2462,21⁰	40601,6	18,3
23	2465,47	40547,9	15,8	2470,07	40472,4	12,3	2474,86	40394,1	8,8	2461,10	40619,9	19,4
24	2464,51	40563,7	16,3	2469,32	40484,7	13,2	2474,32	40402,9	9,8	2459,93⁰	40639,3	19,3
25	2463,52	40580,0	17,2	2468,52	40497,9	13,6	2473,72	40412,7	10,3	2458,76⁰	40658,6	20,3
26	2462,48	40597,2	17,3	2467,69	40511,5	14,4	2473,09	40423,0	11,1	2457,53	40678,9	20,9
27	2461,43	40614,5	18,5	2466,81	40525,9	14,7	2472,41	40434,1	11,7	2456,27⁰	40699,8	21,6
28	2460,31	40633,0	18,7	2465,92	40540,6	15,7	2471,70	40445,8	12,4	2454,97	40721,4	22,2
29	2459,18	40651,7	19,5	2464,96	40556,3	16,2	2470,94	40458,2	12,8	2453,63	40743,6	22,6
30	2458,00	40671,2	20,5	2463,98	40572,5	16,8	2470,16	40471,0		2452,27⁰	40766,2	23,4
31	2456,76	40691,7	20,2	2462,96	40589,3	17,6				2450,86	40789,6	24,0
32	2455,54	40711,9	21,4	2461,89	40606,9	17,8				2449,42	40813,6	24,5
33	2454,25	40733,3	22,1	2460,81	40624,7	18,4				2447,95	40838,1	25,4
34	2452,92	40755,4	22,6	2459,70	40643,1	19,8				2446,43	40863,5	25,9
35	2451,56	40778,0	23,1	2458,50	40662,9	20,2				2444,88	40889,4	26,6
36	2450,17	40801,1	24,0	2457,28	40683,1	20,7				2443,29	40916,0	27,0
37	2448,73	40825,1	24,5	2456,03	40703,8	21,2				2441,68	40943,0	27,7
38	2447,26	40849,6	24,6	2454,75	40725,0	21,6				2440,03	40970,7	28,2
39	2445,79	40874,2	26,4	2453.45	40746,6	22,8				2438,35⁰	40998,9	
40	2444,21	40900,6	26,3	2452,08	40769,4	23,2						
41	2442,64	40926,9	27,2	2450,68	40792,6	23,9						
42	2441,02	40954,1	27,5	2449,25	40816,5	24,3						
43	2439,38	40981,6	28,6	2447,79	40840,8	25,0						
44	2437,68	41010,2		2446,29	40865,8	25,6						
45				2444,76	40891,4	26,5						
46				2443,18	40917,9	27,1						
47				2441,56	40945,0	27,2						
48				2439,94	40972,2							

Tabelle 3 b.

Bande (0,2), $\lambda = 2477$.

m	$R_2(m)$			$Q_2(m)$			$P_2(m)$			$R_2'(m)$		
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$
1	—	40476,8*	2,3	2469,90	40475,2	-1,0	2470,16	40471,0	-4,6			
2	—	40479,1*	2,9	—	40474,2*	-0,3	2470,44	40466,4	-3,3			
3	2469,49	40482,0	3,7	2469,98	40473,9	+0,4	2470,64	40463,1	-2,4			
4	2469,26	40485,7	4,1	—	40474,3*	0,9	2470,79	40460,7	-3,6			
5	2469,01	40489,8	5,3	2469,90	40475,2	1,8	2471,01	40457,1	-1,5			
6	2468,69	40495,1	5,7	2469,79	40477,0	2,5	2471,10	40455,6	-0,7			
7	2468,34	40500,8	6,6	2469,64	40479,5	3,3	2471,14	40454,9	+0,1			
8	2467,94	40507,4	7,2	2469,44	40482,8	3,9	—	40455,0*	0,6			
9	2467,50	40514,6	7,9	2469,20	40486,7	4,4	2471,10	40455,6	1,5			
10	2467,02	40522,5	8,5	2468,93	40491,1	5,4	2471,01	40457,1	1,9			
11	2466,50	40531,0	9,6	2468,60	40496,5	6,1	2470,89	40459,0	2,8			
12	2465,92	40540,6	9,7	2468,23	40502,6	6,7	2470,72	40461,8	3,4	2463,80⁰	40575,4	12,1
13	2465,33	40550,3	10,8	2467,82	40509,3	7,4	2470,51	40465,2	4,1	2463,07⁰	40587,5	14,1
14	2464,67	40561,1	11,4	2467,37	40516,7	8,1	2470,26	40469,3	4,6	2462,21⁰	40601,6	15,0
15	2463,98	40572,5	12,2	2466,88	40524,8	8,9	2469,98	40473,9	5,6	2461,30	40616,6	16,1
16	2463,24	40584,7	12,3	2466,34	40533,7	9,2	2469,64	40479,5	6,2	2460,33	40632,7	14,8
17	2462,49	40597,0	13,5	2465,78	40542,9	10,2	2469,26	40485,7	6,9	2459,43	40647,5	17,1
18	2461,67	40610,5	14,2	2465,16	40553,1	10,6	2468,84	40492,6	7,9	2458,40	40664,6	17,3
19	2460,81	40624,7	14,6	2464,51	40563,7	11,6	2468,36	40500,5	8,0	2457,35	40681,9	18,1
20	2459,93	40639,3	15,5	2463,81	40575,3	12,2	2467,87	40508,5	8,9	2456,26⁰	40700,0	18,7
21	2458,99	40654,8	16,2	2463,07	40587,5	12,8	2467,33	40517,4	9,7	2455,13	40718,7	19,3
22	2458,01	40671,0	16,9	2462,29	40600,3	13,7	2466,74	40527,1	10,2	2453,97	40738,0	19,9
23	2456,99	40687,9	17,4	2461,46	40614,0	14,0	2466,12	40537,3	10,8	2452,77	40757,9	20,6
24	2455,94	40705,3	18,1	2460,61	40628,0	15,2	2465,46	40548,1	11,9	2451,53	40778,5	22,1
25	2454,85	40723,4	18,9	2459,69	40643,2	15,4	2464,74	40560,0	12,5	2450,20	40800,6	21,7
26	2453,71	40742,3	19,4	2458,76	40658,6	16,2	2463,98	40572,5	12,5	2448,90	40822,3	22,5
27	2452,54	40761,7	20,1	2457,78	40674,8	16,9	2463,22	40585,0	13,8	2447,55	40844,8	23,5
28	2451,33	40781,8	21,0	2456,76	40691,7	17,6	2462,38	40598,8	14,9	2446,14	40868,3	
29	2450,07	40802,8	21,5	2455,70	40709,3	18,2	2461,48	40613,7	14,5			
30	2448,78	40824,3	22,2	2454,60	40727,5	19,1	2460,60	40628,2	15,7			
31	2447,45	40846,5	22,9	2453,45	40746,6	19,6	2459,65	40643,9	16,4			
32	2446,08	40869,4	23,4	2452,27	40766,2	20,1	2458,66	40660,3	17,0			
33	2444,68	40892,8	24,2	2451,06	40786,3	21,0	2457,63	40677,3	17,7			
34	2443,23	40917,0	25,0	2449,80	40807,3	21,7	2456,56	40695,0	18,4			
35	2441,74	40942,0	25,3	2448,50	40829,0	22,1	2455,45	40713,4	19,2			
36	2440,23	40967,3	26,2	2447,17	40851,1	23,4	2454,29	40732,6	19,6			
37	2438,67	40993,5	26,8	2445,77	40874,5	23,3	2453,11	40752,2	20,3			
38	2437,08	41020,3	27,6	2444,38	40897,8	24,1	2451,89	40772,5	21,1			
39	2435,44	41047,9	28,0	2442,94	40921,9	24,9	2450,62	40793,6	21,9			
40	2433,78	41075,9	28,7	2441,45	40946,8	25,6	2449,31	40815,5	22,6			
41	2432,08	41104,6	29,6	2439,93	40972,4	26,5	2447,95	40838,1				
42	2430,33	41134,2	30,1	2438,35	40998,9	26,9						
43	2428,55	41164,2	30,7	2436,75	41025,8	27,3						
44	2426,74	41195,0		2435,13	41053,1	28,5						
45				2433,44	41081,6							

Tabelle 4.

Bande (1,4), $\lambda = 2558$.

m	$R_1(m)$			$Q_1(m)$			$R_2(m)$			$Q_2(m)$		
	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$	λ	ν	$\Delta\nu$
1	—	39 087,3*	2,3	2557,71	39 085,8	−1,1	—	39 206,9*	2,4	—	39 205,3*	−0,9
2	—	39 089,6*	2,9	—	39 084,7*	−0,3	2549,65	39 209,3	3,2	—	39 204,4*	−0,3
3	2557,27	39 092,5	3,3	—	39 084,4*	+0,4	2549,44	39 212,5	2,8	2549,99	39 204,1	0
4	2557,05	39 095,8	4,6	2557,77	39 084,8	1,0	2549,26	39 215,3	5,1	2549,99	39 204,1	+2,0
5	2556,75	39 100,4	4,9	2557,71	39 085,8	1,5	2548,93	39 220,4	5,2	—	39 206,1*	1,5
6	2556,43	39 105,3	5,5	2557,61	39 087,3	2,1	2548,59	39 225,6	5,7	2549,76	39 207,6	2,9
7	2556,07	39 110,8	6,3	2557,47	39 089,4	2,9	2548,22	39 231,3	6,6	2549,57	39 210,5	3,3
8	2555,66	39 117,1	6,7	2557,28	39 092,3	3,5	2547,79	39 237,9	7,6	2549,36	39 213,8	4,3
9	2555,22	39 123,8	7,4	2557,05	39 095,8	4,2	2547,30	39 245,5	8,6	2549,08	39 218,1	5,2
10	2554,74	39 131,2	8,0	2556,78	39 100,0	4,7	2546,74	39 254,1	8,5	2548,74	39 223,3	5,5
11	2554,22	39 139,2	8,7	2556,47	39 104,7	5,4	2546,19	39 262,6	9,5	2548,38	39 228,8	6,1
12	2553,65	39 147,9	9,3	2556,12	39 110,1	5,8	2545,57	39 272,1	10,2	2547,99	39 234,9	7,3
13	2553,04	39 157,2	10,0	2555,74	39 115,9	7,0	2544,91	39 282,3	11,1	2547,51	39 242,2	7,7
14	2552,39	39 167,2	10,8	2555,28	39 122,9	7,2	2544,19	39 293,4	11,9	2547,01	39,249,9	8,7
15	2551,69	39 178,0	11,3	2554,81	39 130,1	8,1	2543,42	39 305,3	12,3	2546,45	39 258,6	9,3
16	2550,95	39 189,3	11,9	2554,28	39 138,2	8,6	2542,63	39 317,6	13,3	2545,85	39 267,9	9,8
17	2550,18	39 201,2	12,7	2553,72	39 146,8	9,2	2541,77	39 330,9	14,0	2545,21	39 277.7	10,8
18	2549,35	39 213,9	12,9	2553,12	39 156,0	10,0	2540,86	39 344,9	14,6	2544,51	39 288.5	11,6
19	2548,51	39 226,8	14,1	2552,47	39 166,0	10,6	2539,92	39 359,5	15,7	2543,76	39 300,1	12,2
20	2547,60	39 240,9	14,4	2551,78	39 176,6	11,3	2538,91	39 375,2	15,5	2542,97	39 312.3	12,8
21	2546,66	39 255,3	15,3	2551,04	39 187,9	12,0	2537,91	39 390,7	17,1	2542,14	39 325,1	13,5
22	2545,67	39 270,6	15,9	2550,26	39 199,9	12,6	2536,81	39 407,8	17,5	2541,27	39 338,6	14,2
23	2544,64	39 286,5	16,4	2549,44	39 212,5	13,1	2535,68	39 425,3	18,2	2540,35	39 352,8	15,1
24	2543,58	39 302,9	17,0	2548,59	39 225,6	14,0	5234,52	39 443,5	18,7	2539,38	39 367,9	15,5
25	2542,48	39 319,9	17,9	2547,68	39 239,6	14,5	2533,31	39 462,2	19,8	2538,38	39 383,4	16,6
26	2541,32	39 337,8	18,8	2546,74	39 254,1	15,4	2532,04	39 482,0	20,3	2537,31	39 400,0	17,1
27	2540,11	39 356,6	18,6	2545,74	39 269,5	15,8	2530,74	39 502,3	20,7	2536,21	39 417,1	17,7
28	2538,91	39 375,2	20,0	2544,72	39 285,3	16,6	2529,41	39 523,0	21,9	2535,07	39 434,8	18,5
29	2537,62	39 395,2	20,2	2543,64	39 301,9	17,4	2528,01	39 544,9	22,6	2533,88	39 453,3	19,3
30	2536,32	39 415,4	21,3	2542,52	39 319,3	18,7	2526,57	39 567,5	23,0	2532,64	39 472,6	20,0
31	2534,95	39 436,7	21,8	2541,31	39 338,0	18,2	2525,10	39 590,5	23,8	2531,36	39 492,6	20,6
32	2533,55	39 458,5	22,5	2540,13	39 356,2	18,8	2523,58	39 614,3	24,4	2530,04	39 513,2	21,4
33	2532,10	39 481,0	23,1	2538,92	39 375,0		2522,03	39 638,7	25,3	2528,67	39 534,6	21,9
34	2530,62	39 504,1	23,8				2520,42	39 664,0		2527,27	39 556.5	
35	2529,10	39 527,9	24,7									
36	2527,52	39 552,6	25,0									
37	2525,92	39 577,6										

Kombinationsbeziehungen. Zwischen den Zweigen ein und derselben Bande sowie zwischen entsprechenden Zweigen verschiedener Banden wurden nun durch geeignete Differenzbildung Kombinationsbeziehungen aufgefunden, die zu folgendem, vorläufigem Termansatz führten:

$$Q_i(m) = \nu_0 + F_i(m) - f_i(m), \quad P_i(m) = \nu_0 + F_i(m) - f_i(m+1) \quad (i = 1, 2),$$

$$R_i(m) = \nu_0 + F_i(m) - f_i(m-1), \quad R_i'(m+1) = \nu_0 + F_i(m+1) - f_i(m-1).$$

Der bei den R'-Zweigen scheinbar vorliegende Verstoß gegen das Auswahlprinzip soll später gerechtfertigt werden.

Aus den Kombinationsbeziehungen ließen sich nun in bekannter Weise[1]) die Differenzen ΔF_i bzw. Δf_i für den Anfangs- und Endterm berechnen.

Diese Differenzen sind für die vier untersuchten Banden in den Tabellen 5 bis 8 angegeben. Ein Vergleich der Werte zeigt zunächst, daß innerhalb der einzelnen Bande sowohl zwischen den Differenzen ΔF_i einerseits als auch zwischen den Differenzen Δf_i andererseits Übereinstimmung besteht, wie es die Annahme des Termansatzes erfordert, daß außerdem

$$\Delta F_1(m) = \Delta F_2(m), \quad \text{aber} \quad \Delta f_1(m) \neq \Delta f_2(m).$$

Für die beiden Komponenten einer Doppelbande darf also der gleiche Anfangsterm F der Rotationsenergie angenommen werden, während die Endterme f_i verschieden sind.

Außer diesen Interkombinationen müssen nun auch zwischen den Termdifferenzen verschiedener Banden bestimmte Beziehungen bestehen: Die ΔF müssen übereinstimmen bei den Banden $\lambda\lambda$ 2721, 2594 und 2477, denen dem Kantenschema zufolge der gleiche Anfangszustand der Energie zukommt. Die angegebenen Werte zeigen, daß diese Forderung erfüllt ist. Die ΔF der Bande λ 2558, die einer anderen Horizontalreihe des Schemas angehört, zeigen systematische Abweichungen von den übrigen. Umgekehrt ergeben die Differenzen Δf_i bei den Banden λ 2721 und λ 2558 gleiche Werte, bei den Banden $\lambda\lambda$ 2721, 2594 und 2477 dagegen solche, die systematisch voneinander abweichen. Auch dies Resultat wurde durch die Einordnung des Kantenschemas gefordert, wonach den beiden erstgenannten Banden gleiche Endzustände der Energie zukommen.

Durch diese Kombinationsbeziehungen ist somit die Deutung der Zweige nach obigem Termansatz, sowie die durch das Kantenschema gegebene Einordnung der untersuchten Banden sichergestellt. Jede Linie ist dadurch einer bestimmten Laufzahl m und zwei Termen F' und f zugeordnet.

---

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217—237, 1925.

Tabelle 5.

	a				b			c		
m	$\Delta F(m) = F(m+1) - F(m) = R_1(m+1) - Q_1(m)$				$\Delta F(m) = Q_1(m+1) - P_1(m)$			$\Delta F(m) = R'_1(m+1) - R_1(m)$		
	2721	2594	2477	2558	2721	2594	2477	2721	2594	2477
1	3,9	4,0	4,0	3,8	4,1	3,8	4,3			
2	8,0	7,5	7,6	7,8	8,1	7,8	7,9			
3	12,1	11,8	11,8	11,4	12,5	11,2	12,1			
4	15,6	16,7	15,8	15,6	15,7	14,8	15,6			
5	20,0	20,7	20,2	19,5	19,8	19,5	19,8	19,3		
6	23,8	24,0	23,8	23,5	23,9	23,6	23,4	23,9		
7	27,9	27,6	27,9	27,7		27,5	28,0	27,7		
8	32,1	31,8	31,8	31,5	31,5	31,7	31,7	31,8		
9	36,0	35,7	35,9	35,4		35,2		34,8		
10	40,0	39,8	39,8	39,2	39,6	40,0	39,6	39,4		
11	43,8	43,6	43,7	43,2	43,5	43,4	43,8	43,5		
12	47,8	47,8	47,7	47,1	47,6	47,0	47,5	47,1		
13	51,7	51,9	51,6	51,3	51,5	51,5	51,6	51,5		
14	55,8	55,5	55,6	55,1	55,4	55,3	55,6	55,2		
15	60,0	59,6	59,7	59,2	59,4	59,3	59,3	59,3	60,2	60,0
16	63,5	63,4	63,6	63,0	63,6	63,7	63,2	63,1	63,6	63,1
17	67,7	67,2	67,6	67,1	67,3	67,0	67,4	67,4	68,1	67,0
18	71,6	71,4	71,5	70,8	71,4	71,0	71,2	71,2	71,6	71,8
19	75,5	75,6	75,2	74,9	75,4	75,1	75,3	75,2	75,6	75,2
20	79,4	79,4	79,3	78,7	79,2	78,6	79,4	79,2	79,4	79,7
21	83,2	83,7	83,3	82,7	83,2	82,4	83,2	83,3	83,2	83,2
22	87,3	87,5	87,2	86,6	87,4	86,3	86,9	86,8	87,5	87,1
23	91,2	91,6	91,3	90,4	91,1	90,7	90,6	91,1	91,3	91,4
24	95,2	95,1	95,3	94,3	94,8	95,0	95,0	95,0	95,3	94,9
25	99,1	98,7	99,3	98,2	98,9	98,3	98,8	98,8	99,2	98,9
26	103,0	103,1	103,0	102,5	102,6	101,9	102,9	102,9	103,1	102,6
27	106,8	107,2	107,1	105,7			106,5	106,7	106,6	106,9
28	110,7	111,2	111,1	109,9			110,5	111,0	110,5	110,6
29	114,7	115,0	114,9	113,5			114,3	114,6	114,7	114,5
30	118,1	118,6	119,2	117,4			118,4	118,3	118,6	118,4
31	122,5	122,4	122,6	120,6				121,9	122,6	121,9
32	126,2	126,7	126,4	124,8				125,1	126,3	126,2
33	130,5	130,7	130,7	129,1				130,4	130,0	130,2
34	134,2	134,7	134,9							134,0
35	138,2	138,3	138,2							138,0
36	141,9	142,2	142,0							141,9
37	145,8	146,4	145,8							145,6
38	149,8		149,2							149,3
39	153,3		154,0							
40	157,4		157,5							
41	161,5		161,5							
42	165,4		165,1							
43	169,4		169,4							

Tabelle 6.

	a				b			c		
m	$\Delta F(m) = R_2(m+1) - Q_2(m)$				$\Delta F(m) = Q_2(m+1) - P_2(m)$			$\Delta F(m) = R_2'(m+1) - R_2(m)$		
	2721	2594	2477	2558	2721	2594	2477	2721	2594	2477
1	4,1	3,5	3,9	4,0	3,7	5,4	3,2			
2	7,8	8,0	7,8	8,1	7,9	8,5	7,5			
3	11,8	12,4	11,8	11,2	11,8	12.7	11,2			
4	16,1	16,0	15.5	16,3	15,9	17.9	14,5			
5	19,7	19,6	19,9	19,5	19,8		19,9			
6	24,0	23,6	23,8	23,7	24,2	23,8	23,9			
7	27,6	28,4	27,9	27,4	27,5	27,7	27,9			
8	31,8	32,6	31,8	31,7	32,3	31,5	31,7			
9	35,7	35,6	35,8	36,0	35,6	35,4	35,5		35,0	
10	39,7	39,5	39,9	39,3	39,6	39,5	39,4		40,3	
11	43,9	43,7	44,1	43,3	43,8	43,3	43,6		43,3	
12	47,7	47,8	47,7	47,4	47,3	46,3	47,5	46,0	46,4	46,9
13	51,7	51,9	51,8	51,2	51,6	50,3	51,5	51,2	51,7	51,3
14	55,5	55,8	55,8	55,4	55,5	54,3	55,5	55,4	55,5	55,5
15	59,5	59,8	59,9	59,0	59,4	59,4	59,8	59,6	59,4	60,2
16	63,2	63,6	63,3	63,0	63,3	62,9	63,4	63,7	63,3	62,8
17	67,5	68,1	67,6	67,2	67,2	67,1	67,4	67,6	66,9	67,6
18	71,9	71,7	71,6	71,0	71,2	71,6	71,1	71,6	71,0	71,4
19	75,4	75,5	75,6	75,1	74,9	74,9	74,8	74,8	75,0	75,3
20	79,5	79,6	79,5	78,4	79,0	78,9	79,0	79,2	78,9	79,4
21	83,3	84,0	83,5	82,7	82,5	82,8	82,9	83,1	83,1	83,2
22	87,4	87,6	87,6	86,7	86,9	86,9	86,9	87,2	86,8	86,9
23	91,6	91,3	91,3	90,7	90,9	90,7	90,7	92,2	91,1	90,6
24	95,3	95,3	95,4	94,3	94,8	95,3	95,1		95,0	95,3
25	99,3	99,0	99,1	98,6	98,7	98,7	98,6		98,8	98,9
26	103,0	103,1	103,1	102,3	102,8	102,6	102,3		103,0	102.5
27	106,8	107,1	107,0	105,9	106,5	106,4	106,7		106,7	106,6
28	111,0	111,2	111,1	110,1	110,5	110,4	110,5			
29	114,8	114,9	115,0	114,2	114,3	114,5	113,8			
30	119,0	119,0	119,0	117,9	118,5	118,3	118,4			
31	122,7	122,8	122,8	121,7	122,3	122,2	122,3			
32	126,6	126,7	126,6	125,5	126,1	126,4	126,0			
33	130,8	130,8	130,7	129,4	129,9	130,0	130,0			
34	134,6	134,4	134,7		133,7	133,9	134,0			
35	138,4	138,2	138,3		137,7	137,9	137,7			
36	142,1	142,2	142,4		141,7	141,2	141,9			
37	146,3	146,3	145,8		146,0	145,7	145,6			
38	149,8	150,3	150,1		149,3	149,4	149,4			
39	154,0		154,0		153,5	153,2	153,2			
40	157,7		157,8		157,6	156,9	156,9			
41	161,5		161,8		160,9	160,7	160,8			
42	165,3		165,4		164,9					
43	169,4		169,2		168,5					
44	173,2				172,9					

Tabelle 7.

m	$\Delta f_1(m) = f_1(m+1) - f_1(m) = R_1(m+1) - Q_1(m+1)$				$\Delta f_1(m) = Q_1(m) - P_1(m)$			$\Delta f_1(m) = R_1'(m+2) - R_1(m+2)$		
	2721	2558	2594	2477	2721	2594	2477	2721	2594	2477
1	4,8	4,9	4,7	4,6	5,0	4,5	5,0			
2	8,5	8,1	7,9	8,4	8,6	8,2	8,7			
3	11,3	11,0	12,1	11,5	11,7	11,5	11,8	11,3		
4	15,2	14,6	16,1	15,5	15,3	14,2	15,3	14,5		
5	18,2	18,0	18,4	18,6	18,0	17,2	18,2	18,3		
6	21,4	21,4	21,5	22,0	21,5	21,1	21,6	21,1		
7	24,9	24,8	25,1	25,3		25,0	25,4	24,6		
8	28,3	28,0	28,2	28,7	27,7	28,1	28,6	27,1		
9	31,6	31,2	31,6	32,0		31,1		31,0		
10	34,8	34,5	35,0	35,5	34,4	35,2	35,3	34,5		
11	38,0	37,8	38,4	38,7	37,7	38,2	38,8	37,3		
12	41,3	41,3	41,9	42,0	41,1	41,1	41,8	41,1		
13	44,5	44,3	44,9	45,4	44,3	44,5	45,4	43,9		
14	48,0	47,9	48,3	48,7	47,6	48,1	48,7	47,3	48,9	49,0
15	51,3	51,1	51,6	52,4	50,7	51,3	52,0	50,9	51,8	51,9
16	54,3	54,4	54,6	55,6	54,4	54,9	55,2	54,0	55,5	55,9
17	57,8	57,9	58,1	58,7	57,4	57,9	58,5	57,4	58,3	59,0
18	60,9	60,8	61,4	62,2	60,7	61,0	61,9	60,6	61,4	62,2
19	64,2	64,3	65,0	65,2	64,1	64,5	65,3	64,0	65,0	66,6
20	67,3	67,4	68,4	68,9	67,1	67,6	69,0	67,4	67,9	68,8
21	70,7	70,7	71,6	72,1	70,7	70,3	72,0	70,2	71,6	72,0
22	73,7	74,0	75,1	75,5	73,8	73,9	75,2	73,6	74,8	75,6
23	77,1	77,3	78,0	79,0	77,0	77,1	78,3	76,9	78,2	78,6
24	80,5	80,3	80,8	82,1	80,1	80,7	81,8	80,1	81,3	81,7
25	83,5	83,7	84,5	85,7	83,3	84,1	85,2	83,5	84,4	85,3
26	86,8	87,1	87,8	88,6	86,4	86,6	88,7	86,6	87,3	88,4
27	89,8	89,9	91,3	92,4			91,8	90,1	90,6	91,9
28	93,2	93,3	94,5	95,4			94,8	93,2	94,2	95,0
29	96,0	96,1	97,5	98,7			98,1	96,2	97,5	97,9
30	99,4	98,7	100,5	102,4			101,5	98,8	100,7	101,7
31	102,7	102,3	104,1	105,0				101,6	103,7	104,8
32	105,9	106,0	107,7	108,6					107,0	108,1
33	109,2		110,7	112,3						111,4
34	112,5		113,9	115,1						114,9
35	115,6		117,0	118,0						117,9
36	118,7		120,6	121,3						121,1
37	121,8			124,6						
38	125,0			127,6						
39	128,2			131,2						
40	131,4			134,3						
41	134,7			137,6						
42	138,0			140,8						
43	141,0			144,4						
44	144,3									

Tabelle 8.

m	$\Delta f_2(m) = f_2(m+1) - f_2(m) = R_2(m+1) - Q_2(m+1)$				$\Delta f_2(m) = Q_2(m) - P_2(m)$			$\Delta f_2(m) = R'_2(m+2) - R_2(m+2)$		
	2721	2558	2594	2477	2721	2594	2477	2721	2594	2477
1	4,8	4,9	4,6	4,9	4,4		4,2			
2	7,9	8,4	8,6	8,1	8,0	9,1	7,8			
3	11,2	11,2	11,7	11,4	11,2	12,0	10,8			
4	14,4	14,3	14,5	14,6	14,3	16,4	13,6			
5	17,7	18,0	17,5	18,1	17,8		18,1			
6	20,8	20,8	21,2	21,3	21,0	21,4	21,4			
7	24,1	24,1	24,7	24,6	24,0	24,0	24,6			
8	27,2	27,4	28,7	27,9	27,6	27,3	27,8		27,8	
9	30,4	30,8	30,5	31,4	30,3	30,3	31,1		31,3	
10	33,7	33,8	33,8	34,5	33,6	33,8	34,0		33,4	34,8
11	37,1	37,2	37,6	38,0	37,0	37,2	37,5	35,4	36,2	37,2
12	40,2	40,1	40,6	41,0	39,8	39,1	40,8	39,7	40,4	40,5
13	43,2	43,5	43,9	44,4	43,1	42,3	44,1	43,1	43,6	44,1
14	46,6	46,7	47,3	47,7	46,6	45,8	47,4	46,7	46,9	48,0
15	49,6	49,7	50,4	51,0	49,5	50,0	50,9	50,1	50,1	50,5
16	52,9	53,2	54,1	54,1	53,0	53,4	54,2	53,0	52,9	54,1
17	56,0	56,4	57,0	57,4	55,7	56,0	57,2	55,7	56,3	57,2
18	59,7	59,4	60,1	61,0	59,0	60,0	60,5	59,1	59,6	60,7
19	62,7	62,9	63,5	64,0	62,2	62,9	63,2	62,4	62,8	63,9
20	66,0	65,6	66,9	67,3	65,5	66,2	66,8	65,8	66,0	67,0
21	69,0	69,2	70,4	70,7	68,2	69,2	70,1	68,8	69,6	70,0
22	72,2	72,5	73,0	73,9	71,7	72,3	73,2	72,8	72,8	73,2
23	75,7	75,6	76,2	77,3	75,0	75,6	76,7		75,9	77,2
24	78,8	78,8	79,5	80,2	78,3	79,5	79,9		79,3	80,0
25	81,9	82,0	82,6	83,7	81,3	82,3	83,2		82,5	83,1
26	84,9	85,2	86,0	86,9	84,6	85,5	86,1		85,6	
27	88,2	88,2	89,3	90,1	87,8	88,6	89,8			
28	91,3	91,6	92,5	93,5	90,8	91,7	92,9			
29	94,7	94,9	95,7	96,8	94,2	95,3	95,6			
30	97,7	97,9	99,0	99,9	97,2	98,3	99,3			
31	100,9	101,1	101,2	103,2	100,5	101,4	102,7			
32	104,1	104,1	105,4	106,5	103,6	105,1	105,9			
33	107,6	107,5	108,6	109,7	106,7	107,8	109,0			
34	110,6		111,6	113,0	109,7	111,1	112,3			
35	113,6		114,7	116,2	112,9	114,4	115,6			
36	116,7		118,1	119,0	116,3	117,1	118,5			
37	119,9		121,2	122,5	119,6	120,6	122,3			
38	123,2		124,8	126,0	122,7	123,8	125,3			
39	126,0			129,1	125,5	127,0	128,3			
40	129,3			132,2	129,2	130,0	131,3			
41	132,4			135,3	131,8	133,0	134,3			
42	135,4			138,5	135,0					
43	139,0			141,9	138,1					
44	141,5				141,2					

Auf eins sei hier jedoch noch hingewiesen: Vergleicht man die Werte ΔF, die in den verschiedenen Spalten der Tabellen 5 und 6 enthalten sind, so findet man, daß zwischen den Differenzen b und c die Übereinstimmung scheinbar eine bessere ist, als zwischen a und b oder a und c. Die Differenzen a zeigen offenbar gegenüber den beiden anderen mit wachsender Laufzahl m geringe systematische Abweichungen. Ein Grund für diese Abweichungen kann aus den bisherigen Untersuchungen nicht mit Sicherheit angegeben werden. Vielleicht sind sie durch eine Aufspaltung eines der Terme (siehe unten) bedingt.

Schließlich bedarf noch die Sonderstellung des R'-Zweiges im System einer Deutung. Hier scheint nun die Einführung eines zweiten Anfangsterms, $F'(m) = F(m+1)$, zum Ziele zu führen, wobei zugleich der schon erwähnte auffallende Intensitätsunterschied der Zweige eine Erklärung findet. Für einen solchen Anfangsterm ergeben sich nämlich in analoger Weise wie vorher die Beziehungen:

$$R'_i(m+1) = \nu_0 + F'(m) - f_i(m-1); \quad Q'_i(m+1) = \nu_0 + F'(m) - f_i(m);$$
$$P'_i(m+1) = \nu_0 + F'(m) - f_i(m+1),$$

die jetzt also dem Auswahlprinzip genügen. Man erkennt sofort, daß $Q' = R$, $P' = R$ ist, d. h. also, die intensiven Zweige der Banden entstehen durch das Zusammenfallen von je zwei Zweigen. Die Bedingung $F'(m) = F(m+1)$ muß dabei streng erfüllt sein, denn auch bei Gliedern hoher Laufzahlen war, trotz besonderer Nachprüfung, nicht die geringste Aufspaltung festzustellen, obgleich Wellenlängendifferenzen von wenigen Hundertstel Å.-E. noch scharf getrennt werden konnten. Nach dieser Deutung würde also jede Doppelbande 12 Zweige umfassen, so daß für den Bau dieses Spektrums eine gewisse Analogie zu dem der ZnH-, CdH- und HgH-Banden vorliegen würde, bei denen ebenfalls ein einfacher und ein doppelter Term angenommen wird [1]).

Berechnung der Rotationsterme. Aus den Differenzen ΔF und Δf_i wurden dann die Terme F und f_i selbst berechnet.

Die Rotationsquantenzahl werde, zum Unterschied von der Laufzahl m, mit m^* bezeichnet. Dann gelten bekanntlich in erster Näherung unter Vernachlässigung höherer Potenzen von m für die Rotationsterme die Ansätze

$$F(m^*) = B(m^*)^2, \quad f_i(m^*) = b_i(m^*)^2 \text{ usw.}, \tag{1}$$

wobei die Konstanten

$$B = \frac{h}{8\pi^2 J}, \quad b = \frac{h}{8\pi^2 J'}$$

[1]) E. Hulthén, Diss. Lund 1923; ZS. f. Phys. **32**, 32—55, 1925.

die Trägheitsmomente J und J' des Moleküls im Anfangs- und Endzustand enthalten. Diese Konstanten wurden als mittlere Differenz aufeinanderfolgender ΔF bzw. Δf aus den Tabellen berechnet. Ihre Werte bei den verschiedenen Banden sind nachstehend angegeben:

	0,2	0,3	0,4	1,4
B	1,971	1,971	1,971	1,961
b_1	1,665	1,650	1,636	1,636
b_2	1,632	1,615	1,601	1,601

Um mittels der Konstanten die Terme zu berechnen, ist es nun noch erforderlich, die Größe der effektiven Rotationszahl m^* bei gegebener Laufzahl m zu kennen. Aus den Werten ΔF der Tabellen 5 und 6 folgt durch Einsetzen der Konstanten $2B$ für die Quantenzahl m^* die Bedingung

$$m = m^* + \tfrac{1}{2},$$

und da m als Laufzahl ganzzahlig angenommen war, müssen also für die Anfangsenergie halbe Rotationsquantenzahlen eingeführt werden. Eine entsprechende Überlegung führt im Endzustand zu der Forderung

$$m = m^*,$$

so daß also hier die Rotationsquantenzahl ganzzahlig und gleich m anzunehmen ist.

Man erhält dementsprechend unter Berücksichtigung des hypothetischen Anfangsterms $F'(m)$ für den Termansatz die endgültige Formulierung:

$$\begin{aligned}
&\left\{\begin{aligned} Q_i(m) &= \nu_0 + F(m^*) - f_i(m^*) &&= \nu_0 + B(m-\tfrac{1}{2})^2 - b_i m^2,\\ P_i'(m+1) &= \nu_0 + F'(m^*) - f_i(m^*+1) &&= \nu_0 + B(m+\tfrac{1}{2})^2 - b_i(m+1)^2,\end{aligned}\right.\\
&\quad\begin{aligned} P_i(m) &= \nu_0 + F(m^*) - f_i(m^*+1) &&= \nu_0 + B(m-\tfrac{1}{2})^2 - b_i(m+1)^2,\end{aligned}\\
&\left\{\begin{aligned} R_i(m) &= \nu_0 + F(m^*) - f_i(m^*-1) &&= \nu_0 + B(m-\tfrac{1}{2})^2 - b_i(m-1)^2,\\ Q_i'(m+1) &= \nu_0 + F'(m^*) - f_i(m^*) &&= \nu_0 + B(m+\tfrac{1}{2})^2 - b_i m^2,\end{aligned}\right.\\
&\quad\begin{aligned} R'(m+1) &= \nu_0 + F' m^* - f_i(m^*-1) &&= \nu_0 + B(m+\tfrac{1}{2})^2 - b_i(m-1)^2.\end{aligned}
\end{aligned}$$

Festlegung der Nullinien. Wegen der starken Überlagerung im Kantengebiet war es nicht möglich, eine genaue Lage der Nullinien auf den Platten oder Vergrößerungen festzustellen, oder die Anzahl der ausfallenden Linien zu bestimmen. Es wurde daher der Verlauf der Zweige aus den gemessenen Werten in der Nähe der Kante aufgezeichnet (Fig. 1) und aus den so erhaltenen Kurven die Nullinie bis auf Abweichungen von 0,01 bis 0,02 Å.-E. extrapoliert. Nach dem Term-

ansatz fallen diese Linien für den R- und P-Zweig zusammen; ihr gemeinsamer Wert wurde als Nullinie der Bande festgelegt.

Ihre relative Lage zueinander ist bestimmt durch den Betrag der Schwingungsdifferenzen zwischen den verschiedenen Nullinien. Diese Differenzen ergeben sich aus den Kombinationen

$$R_i^s(m+1) - R_i^t(m+1)$$

und analogen für die übrigen Zweige zweier Banden s und t. Die Darstellung dieser Werte (siehe Tabelle 10) als Funktionen von m ergibt durch Extrapolation die Schwingungsdifferenz des rotationslosen Zustands (Fig. 2). Der Vergleich mit den Differenzen der einzelnen Linien $R(0)$ legt im Mittel folgende Werte für die Nullinien der untersuchten Banden fest:

Fig. 2.

	2	3	4
0	40355,7 40475,2	38535,7 38654,5	36744,2 36863,1
1			39086,0 39205,1

Wendet man auf dies Nullinienschema die Kantenformel [1]) für die NO-Banden an:

$$\nu = 44076 + n(2345{,}1 - 14{,}4\,n) - n'(1888 - 13{,}8\,n'),$$

so ergibt sich eine gute Übereinstimmung dieser extrapolierten Werte mit den berechneten.

Die Terme der Elektronenenergie. Über die Terme der Elektronenenergie liegen bereits von verschiedener Seite unternommene Untersuchungen vor, die der Vollständigkeit halber hier kurz zusammengestellt werden sollen.

Die bereits erwähnte Ähnlichkeit im Bau des NO-Bandenspektrums mit dem der ZnH-Banden führt zu der Vermutung, daß für die beiden Systeme ein gleicher Typus des Elektronenüberganges vorliegt, der also wegen des einfachen Anfangs- und des doppelten Endniveaus als $^2S \rightarrow {}^2P_i$-Übergang anzusetzen wäre [2]).

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **36**, 795–802, 1926.
[2]) R. S. Mulliken, Proc. Nat. Acad. **12**, 151—158, 1926.

Tabelle 9.

m	$\Delta\nu_0 + f_1(m) - f_2(m)$			
	2721	2558	2594	2477
1				
2				
3				
4		119,7	119,4	
5	120,0	120,2	119,6	
6	120,4	120,4	120,6	120,9
7	120,9	121,0	120,9	121,4
8	121,5	121,6	122,1	122,3
9	122,1	122,6	122,5	123,1
10	123,2	123,4	123,3	123,7
11	124,1	124,2	124,6	124,9
12	124,9	125,0	125,3	125,9
13	126,2	126,3	126,8	126,9
14	127,3	127,2	128,1	128,2
15	128,4	128,4	129,2	129,3
16	129,6	129,7	130,1	130,7
17	130,9	130,9	131,5	131,9
18	132,5	132,6	133,0	133,4
19	133,9	134,2	134,3	134,8
20	135,4	135,6	136,1	136,3
21	136,9	137,2	137,6	138,2
22	139,0	138,8	139,1	139,7
23	140,4	140,5	141,0	141,7
24	142,0	142,3	142,9	143,3
25	143,8	144,0	144,5	145,2
26	145,6	145,8	146,5	147,1
27	147,4	147,7	148,1	149,1
28	149,4	149,6	150,3	151,0
29	151,5	151,8	152,3	153,0
30	153,3	153,6	154,2	155,1
31	155,5	155,2	155,7	157,3
32	157,6	157,4	158,4	159,4
33	159,8	159,8	160,8	161,6
34	161,7		162,8	164,1
35	163,9		164,9	166,2
36	166,1		167,1	168,2
37	168,5		169,6	170,7
38	170,6			173,3
39	172,8			175,3
40	175,4			177,6
41	177,6			180,0
42	179,9			182,6
43	182,4			184,9
44	184,4			

Tabelle 10.

m	$R_1^s - R_1^t = Q_1^s - Q_1^t = P_1^s - P_1^t = R_1'^s - R_1'^t$				$R_2^s - R_2^t = Q_2^s - Q_2^t = P_2^s - P_2^t = R_2'^s - R_2'^t$			
	(0,2) – (0,3)	(0,3) – (0,4)	(0,2) – (0,4)	(1,4) – (0,4)	(0,2) – (0,3)	(0,3) – (0,4)	(0,2) – (0,4)	(1,4) – (0,4)
1								
2								
3								
4	1819,7			2341,3				2341,7
5	1819,6	1790,8	3610,4	2341,2	1819,9	1791,1	3611,4	2341,5
6	1819,1	1791,0	3610,1	2341,0	1819,5	1791,0	3610,6	2341,0
7	1818,8	1790,9	3609,7	2340,9	1819,3	1791,0	3610,2	2340,8
8	1818,5	1790,3	3609,5	2340,5	1818,8	1791,0	3609,7	2340,6
9	1818,3	1790,0	3608,3	2340,2	1818,8	1790,4	3609,3	2340,6
10	1818,0	1789,8	3607,8	2339,8	1818,2	1790,1	3608,3	2340,0
11	1817,7	1789,3	3607,0	2339,4	1818,0	1789,7	3607,7	2339,3
12	1817,2	1788,9	3606,1	2338,8	1817,7	1789,2	3607,0	2339,0
13	1816,8	1788,6	3605,4	2338,5	1817,0	1789,2	3606,1	2338,4
14	1816,3	1788,0	3604,3	2338,0	1816,6	1788,8	3605,3	2338,1
15	1816,0	1787,3	3603,3	2337,3	1815,9	1788,3	3604,2	2337,5
16	1815,4	1786,8	3602,2	2336,9	1815,6	1787,6	3603,2	2337,1
17	1814,8	1786,1	3601,0	2336,2	1815,2	1787,0	3602,1	2336,4
18	1814,3	1785,6	3599,8	2335,4	1814,6	1786,1	3600,7	2335,5
19	1813,4	1785,1	3598,5	2334,8	1813,9	1785,6	3599,1	2335,2
20	1812,9	1784,3	3597,2	2334,0	1813,2	1784,9	3598,2	2334,2
21	1812,0	1783,5	3595,5	2333,4	1812,5	1784,5	3596,8	2333,7
22	1811,2	1783,0	3594,2	2332,6	1811,8	1783,4	3595,3	2332,8
23	1810,5	1782,0	3592,6	2331,5	1811,1	1782,7	3593,7	2331,8
24	1809,6	1781,1	3590,7	2330,6	1810,0	1782,1	3592,0	2330,8
25	1808,7	1780,3	3589,0	2329,7	1809,3	1781,0	3590,5	2330,1
26	1807,6	1779,4	3587,0	2329,0	1808,4	1780,3	3588,7	2329,1
27	1806,6	1778,7	3585,2	2327,7	1807,5	1779,4	3586,8	2327,9
28	1805,6	1777,4	3583,1	2326,8	1806,4	1778,4	3584,8	2326,9
29	1804,6	1776,6	3581,2	2325,5	1805,4	1777,4	3582,8	2326,0
30	1803,8	1775,5	3579,2	2325,1	1804,6	1776,3	3581,0	2324,7
31	1802,2	1774,5	3576,8	2323,6	1803,8	1775,2	3578,7	2323,5
32	1801,2	1773,4	3574,6	2322,4	1802,2	1774,2	3576,4	2322,3
33	1800,2	1771,9	3572,1	2320,9	1801,2	1772,8	3574,0	2321,0
34	1798,7	1770,8	3569,5		1800,0	1771,8	3571,8	
35	1797,6	1769,7	3567,2		1798,8	1770,6	3569,4	
36	1796,4	1768,5	3564,9		1797,5	1769,3	3566,9	
37	1795,3	1767,0	3562,3		1796,3	1768,3	3564,6	
38			3559,2		1794,9	1767,1	3561,9	
39			3556,7		1793,5	1765,6	3559,2	
40			3554,0			1764,2	3556,2	
41			3551,1			1763,1	3553,6	
42			3548,1			1761,2	3550,8	

Diese Annahme eines ^2P_i-Terms für den Endzustand wird außerdem gestützt durch eine noch nicht veröffentlichte Analyse der NOβ-Banden, die nach freundlicher persönlicher Mitteilung von Mulliken zurzeit von ihm vorgenommen wird. Für den doppelten Endterm dieses Systems, der als ^2P_i-Term gedeutet wird, hat ein zahlenmäßiger Vergleich genaue Übereinstimmung mit dem der hier untersuchten NO-Banden ergeben. Die Größe der Aufspaltung [1]) dieses ^2P_i-Terms wurde für jede Bande im einzelnen berechnet aus Kombinationen zwischen entsprechenden Linien einer Doppelbande, z. B.

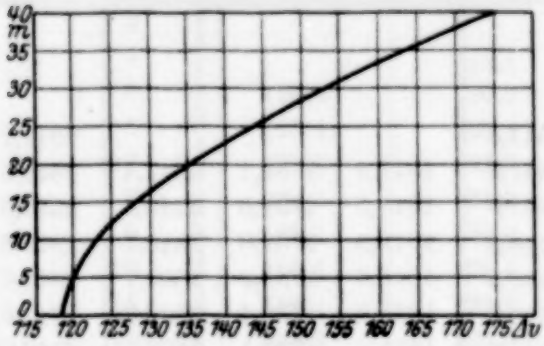


Fig. 3.

$$R_2(m+1) - R_1(m+1) = \nu_{0,2} - \nu_{0,1} + f_1(m) - f_2(m).$$

Die Mittelwerte dieser Differenzen bringt Tabelle 9. Ihre in Fig. 3 angegebene Kurve zeigt die Abhängigkeit dieser Werte von m^2 und ergibt für $m = 0$ die Größe der Elektronenaufspaltung in jeder Bande wie folgt:

	2477	2594	2721	2558
$\Delta\nu_0 =$	119,8	118,9	118,6	118,6

um wenig geringer als die der Spektra von HO, BO und C^+O [2]). Eine etwaige Gesetzmäßigkeit für den Einfluß der Oszillationsenergie konnte aus diesen geringen Abweichungen nicht festgestellt werden.

Die Differenzen, die zwischen den Werten der Tabelle 9 und den aus den Konstanten berechneten

$$\Delta\nu_0 + f_1(m) - f_2(m) = \Delta\nu_0 + (b_1 - b_2)\,m^2$$

auftreten, zeigen, daß zur genauen Darstellung der Rotationsterme die Einführung von Gliedern höherer Ordnung in m erforderlich ist, von deren Berechnung hier aber abgesehen wurde.

Trägheitsmomente und Kernabstände. Als Letztes sollen noch die Trägheitsmomente für Anfangs- und Endzustand der verschiedenen

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **36**, 795—802, 1926.
[2]) R. Mecke, l. c.

Oszillationsstufen sowie die Kernabstände des Moleküls, die sich aus den bekannten Beziehungen

$$B = \frac{h}{8\pi^2 J} \quad b = \frac{h}{8\pi^2 J'} \quad \text{und} \quad J = \mu \cdot r_0^2 \quad \left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$$

ergaben, in nachfolgender Tabelle zusammengestellt werden:

	2477	2594	2721	2558	
J	14,058	14,058	14,058	14,129	$\cdot 10^{-40}$
J_1' . . .	16,641	16,792	16,936	16,936	$\cdot 10^{-40}$
J_2' . . .	16,978	17,156	17,306	17,306	$\cdot 10^{-40}$
r_0 . . .	1,068	1,068	1,068	1,071	$\cdot 10^{-8}$
r_{01}' . . .	1,162	1,167	1,172	1,172	$\cdot 10^{-8}$
r_{02}' . . .	1,174	1,180	1,185	1,185	$\cdot 10^{-8}$

Ich möchte nicht versäumen, auch an dieser Stelle Herrn Professor Konen sowie Herrn Privatdozenten Dr. Mecke für ihren Rat und ihre Hilfe zu danken. Ebenso gilt mein Dank der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, aus deren Mitteln ein Teil der benutzten Apparate beschafft wurde.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut zu Bonn.)

Zeemaneffekt am Wolfram.

Von **H. Beining** in Bonn.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1927.)

An einem großen Konkavgitter wurde das Wolframspektrum im Gebiete von 2600 bis 5800 Å bei einer Feldstärke von 30000 Gauß untersucht. Das im Bogenspektrum von Laporte gefundene PD-Multiplett wird bestätigt, seine Angaben über eine SP-Kombination können nicht erhärtet werden. Die Untersuchung zeigt, daß die g-Werte den von Landé aufgestellten Gesetzmäßigkeiten nicht oder nur in ganz wenigen Fällen entsprechen.

Verschiedentlich ist das Wolfram in letzter Zeit Gegenstand spektroskopischer Untersuchungen gewesen. Wellenlängenmessungen liegen vor von Belke[1]) und von Kiess und Meggers[2]); ferner sei verwiesen auf die Arbeit von Hulburt[3]). Weiterhin verdienen eine kurze Mitteilung Laportes[4]) über die Einordnung des Wolframspektrums und im Zusammenhang damit die Dissertation von R. Jack[5]) über den Zeemaneffekt des Wolframs Beachtung.

Die brauchbarsten älteren Ausmessungen des Wolframspektrums sind die von Exner und Haschek. Allerdings sind diese Linien nach dem Rowlandschen System gemessen und müssen auf I. Å. korrigiert werden, was ich mit Hilfe der von Kayser gegebenen Reduktionstabellen angenähert ausgeführt habe (Kayser II, S. 891) In folgender Tabelle sollen nun zunächst die Wellenlängen aufgestellt werden, die im Zeemaneffekt beobachtet wurden, und zwar neben den Messungen von M. Belke die korrigierten Messungen von Exner und Haschek, die da benutzt werden sollen, wo im Zeemaneffekt Linien vorliegen, die Belke nicht ausgemessen hat. In letzterem Falle sind auch deren Schwingungszahlen angegeben. Sonst beziehen sich die Schwingungszahlen auf die Messungen von M. Belke.

Die nachstehend angegebenen Linien sind sorgfältig auf Verunreinigungen geprüft und auf Zugehörigkeit zu gleicher Ordnung, um Fehler zu vermeiden, wie sie in einem Spektrum leicht unterlaufen können, das über 4000 Bogenlinien zählt und fast ebenso viele Funkenlinien.

---

[1]) M. Belke, ZS. wiss. Phot. **17**, 132, 1918.
[2]) W. F. Meggers, Cl. Kiess, Sc. Pap. Bur. Stand. **16**, Nr. 372.
[3]) O. Hulburt, Phys. Rev. (2) **24**, 129, 1924.
[4]) O. Laporte, Naturwissensch. **13**, 1925.
[5]) R. Jack, Ann. d. Phys. **28**, 1032, 1909.

Exner-Haschek	Belke	ν	Exner-Haschek	Belke	ν
5804,87	5804,844	17 222,23	4408,31	4408,285	22 678,20
5735,09	5735,093	17 431,68	4394,11	4394,092	22 751,45
5660,74	5660,746	17 660,62	4384,85	4384,868	22 799,31
5648,35	—	17 699,38	4378,50	4378,501	22 832,42
5617,03	—	17 798,07	4372,55	4372,539	22 863,59
5616,16	—	17 800,82	4366,01	—	22 897,79
5604,31	—	17 838,49	4348,04	—	22 992,42
5514,66	5514,712	18 128,29	4346,98	4347,014	22 997,85
5503,40	—	18 165,55	4343,24	—	23 016,98
5500,47	—	18 175,22	4335,39	—	23 058,66
5492,30	5492,331	18 202,16	4332,14	4332,140	23 076,81
5487,74	—	18 217,39	4330,67	4330,670	23 084,64
5486,07	5486,018	18 223,10	4316,80	4316,821	23 158,70
5477,84	5477,802	18 250,43	4307,63	4307,645	23 208,35
5435,09	5435,063	18 393,95	4306,88	4306,886	23 211,83
5388,00	5388,023	18 554,53	4302,12	4302,123	23 237,82
5354,43	5354,463	18 670,83	4294,61	4294,623	23 278,40
5348,91	5348,947	18 690,08	4283,84	4283,813	23 337,15
5259,33	5259,356	19 008,45	4282,41	—	23 344,79
5242,98	5242,989	19 067,79	4276,73	4276,752	23 375,67
5224,67	5224,680	19 134,62	4275,48	4275,497	23 382,53
5192,74	5192,725	19 252,36	4274,56	4274,554	23 387,49
5071,72	5071,739	19 711,62	4269,37	4269,399	23 415,93
5054,61	5054,615	19 778,40	4263,33	4263,318	23 449,33
5053,30	5053,300	19 783,54	4259,94	4259,942	23 467,92
5015,31	5015,334	19 933,30	4254,04	4254,066	23 500,33
4986,92	4986,943	20 046,78	4244,36	4244,374	23 554,00
4982,58	4982,613	20 064,20	4241,46	4241,451	23 570,22
4886,90	4886,922	20 457,08	4219,27	4219,383	23 693,49
4843,81	4843,829	20 639,07	4215,36	4215,387	23 715,95
4757,53	4757,565	21 013,29	4207,07	4207,056	23 762,92
4729,64	4729,664	21 137,25	4204,43	4204,415	23 777,84
4700,43	4700,422	21 168,75	4175,64	—	23 941,67
4683,62	4683,561	21 355,32	4171,24	—	23 966,95
4680,51	4680,539	21 359,10	4170,57	4170,538	23 970,99
4677,68	4677,710	21 372,01	4168,69	4168,664	23 981,55
4659,83	4659,886	21 453,76	4154,67	4154,678	24 062,49
4657,43	4657,450	21 464,98	4126,82	4126,808	24 224,56
4620,56	4620,566	21 636,32	4125,69	—	24 230,67
4613,34	4613,328	21 670,27	4118,06	—	24 276,45
4599,97	4599,972	21 733,19	4109,75	4109,758	24 325,49
4592,40	4592,429	21 768,89	4102,70	4102,713	24 367,26
4570,64	—	21 872,66	4077,04	4077,067	24 520,53
4551,83	4551,860	21 962,90	4074,38	4074,374	24 536,73
4546,51	4546,498	21 988,81	4071,96	4071,939	24 551,42
4543,54	4543,524	22 003,20	4070,62	4070,618	24 559,38
4536,63	4536,668	22 036,45	4069,85	4069,804	24 564,29
4513,31	4513,305	22 150,52	4064,79	4064,799	24 594,54
4504,84	4504,865	22 192,02	4045,59	4045,615	24 711,16
4492,33	4492,334	22 253,92	4036,84	4036,870	24 764,69
4484,20	4484,197	22 294,29	4028,77	4028,798	24 814,31
4460,48	4460,523	22 411,35	4022,12	4022,123	24 855,49
4441,80	—	22 507,09	4015,24	4015,229	24 898,18
4418,44	4418,458	22 625,99	4010,40	4010,384	24 928,25

Exner-Haschek	Belke	ν	Exner-Haschek	Belke	ν
4008,76	4008,769	24 938,29	3243,32	—	30 823,74
4005,45	4005,408	24 959,21	3243,02	—	30 826,59
3983,32	3983,294	25 097,79	3242,02	3242,026	30 836,05
3979,28	3979,293	25 123,01	3215,57	3215,578	31 089,66
3969,18	—	25 187,02	3208,23	3208,279	31 160,38
3953,15	—	25 289,15	3203,33	—	31 208,52
3952,52	3952,529	25 293,12	3177,17	3177,187	31 465,36
3936,96	3936,993	25 392,93	3176,56	3176,602	31 471,10
3935,40	3935,441	25 402,95	3163,39	3163,419	31 602,25
3903,97	3903,987	25 607,60	3160,01	3160,020	31 636,24
3903,32	3903,301	25 612,05	3149,85	3149,855	31 738,32
3897,92	3897,914	25 647,50	3117,58	3117,580	32 066,89
3881,39	3881,402	25 756,61	3108,78	—	32 157,66
3867,96	3867,986	25 845,95	3108,00	3108,019	32 165,53
3857,29	3857,293	25 917,60	3077,51	3077,529	32 484,19
3846,17	3846,225	25 992,18	3067,87	—	32 586,47
3835,04	3835,058	26 067,86	3067,54	—	32 589,97
3817,47	3817,489	26 187,82	3051,28	3051,300	32 763,42
3809,22	3809,239	26 244,54	3048,86	—	32 778,89
3801,53	3801,527	26 297,78	3049,68	3049,694	32 780,67
3780,91	3780,770	26 442,16	3041,78	3041,876	32 864,92
3768,45	3768,448	26 528,62	3039,28	3039,320	32 892,55
3760,10	3760,133	26 587,27	3026,23	—	33 034,83
3750,67	—	26 654,35	3024,48	3024,506	33 053,65
3736,19	3736,220	26 757,44	3017,43	3017,447	33 130,98
3717,07	3717,099	26 895,58	3016,45	3016,475	33 141,65
3707,94	3707,929	26 961,59	3013,81	3013,796	33 171,11
3657,73	3657,590	27 332,64	3010,68	—	33 205,44
3646,50	3646,530	27 415,55	2997,89	2997,794	33 348,17
3645,55	3645,602	27 422,40	2995,26	2995,264	33 376,34
3641,38	3641,419	27 454,04	2994,70	—	33 382,62
3631,95	3631,959	27 525,54	2979,86	2979,860	33 548,86
3617,52	3617,522	27 635,38	2977,22	2977,214	33 578,68
3613,79	3613,793	27 663,89	2977,12	2977,104	33 579,92
3592,41	3592,426	27 828,43	2976,78	2976,802	33 583,12
3572,48	3572,477	27 983,82	2964,54	2964,520	33 722,45
3549,13	3549,063	28 168,44	2946,97	2946,992	33 923,02
3545,24	3545,234	28 198,86	2944,42	2944,410	33 952,76
3495,27	3495,250	28 602,11	2936,67	2936,680	34 042,15
3463,50	3463,515	28 864,16	2934,99	2934,994	34 061,69
3429,58	3429,604	29 149,56	2925,81	—	34 168,60
3413,46	3413,539	29 286,74	2925,14	2925,132	34 176,52
3401,86	3401,892	29 387,01	2918,63	2918,633	34 252,62
3376,12	3376,147	29 611,41	2911,01	2911,001	34 342,31
3361,12	3361,101	29 743,56	2910,46	2910,481	34 348,54
3358,61	—	29 528,33	2904,08	—	34 424,25
3331,70	3331,678	30 006,30	2896,44	2896,445	34 515,09
3311,39	3311,389	30 190,15	2895,99	2896,010	34 520,18
3308,36	—	30 217,78	2889,79	—	34 594,48
3304,46	—	30 253,45	2879,39	2879,400	34 719,30
3300,83	3300,819	30 280,82	2879,09	2879,110	34 722,79
3286,54	3286,570	30 418,12	2878,69	2878,721	34 727,48
3281,93	3281,944	30 461,00	2866,04	2866,071	34 880,75
3262,25	—	30 644,88	2855,98	2856,033	35 003,34

Exner-Haschek	Belke	ν	Exner-Haschek	Belke	ν
2852,10	—	35 051,61	2715,32	—	36 817,18
2847,99	2848,029	35 101,70	2709,59	—	36 895,03
2833,67	2833,634	35 280,02	2706,72	—	36 947,50
2831,39	2831,387	35 308,01	2703,49	—	36 978,28
2830,13	—	35 323,70	2703,09	—	36 983,75
2822,06	—	35 424,71	2702,11	2702,127	36 996,93
2818,07	2818,068	35 474,88	2697,71	2697,727	37 057,26
2805,93	2805,930	35 628,33	2683,35	2683,360	37 255,60
2801,16	2801,175	35 688,80	2683,22	—	37 257,60
2799,03	2799,039	35 716,05	2681,40	2681,431	37 282,46
2792,75	2792,702	35 797,08	2673,60	—	37 391,66
2776,05	2776,147	36 010,60	2671,47	2671,489	37 421,20
2764,24	2764,261	36 165,37	2670,41	—	37 436,32
2740,77	2740,799	36 474,94	2669,30	2669,328	37 451,49
2729,59	—	36 624,71	2664,31	2664,341	37 521,59
2722,83	—	36 715,64	2658,03	2658,056	37 610,21
2718,01	2718,044	36 780,28	2656,50	2656,558	37 631,51
2716,30	2716,323	36 803,58	2647,72	—	37 757,13

Die Apparatur, mit der die Spektren photographiert wurden, ist die gleiche, wie sie in der Arbeit über Bogen- und Funkenspektrum von Molybdän[1]) eingehend beschrieben wurde. Das Wolfram wurde im Bogen der Backlampe untersucht. Als Elektrodenmaterial dienten schmale Wolframmetallstreifen von verschiedener Dicke, die je nach der Belichtungszeit, die erforderlich war, 0,3 bis 0,8 mm stark gewählt wurden. Als Stromquelle wurde eine 150 V-Batterie benutzt. Die Stromstärke betrug etwa 3 bis 4,5 Amp. Am besten brannte der Bogen, wenn Luft durch die Lampe geleitet wurde unter einem Druck von 30 bis 50 mm Quecksilber. Dabei bildet sich ein weißlich-gelbes Wolframoxyd, das sich an der Innenwandung der Lampe absetzt. Die Temperatur im Bogen ist nun derartig hoch, daß selbst bester Glimmer nur kurze Zeit die Elektroden von den Magnetpolen zu isolieren vermag. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurden runde Scheibchen aus Quarzgut zum Isolieren der Magnetpole verwandt, die mit einem Wasserglas-Asbestkitt auf den Polen befestigt wurden. Auch diese Scheibchen sind nicht lange haltbar, da im Laufe mehrerer Aufnahmen an den dem Bogen am nächsten liegenden Stellen Löcher einschmelzen. Die benutzten Feldstärken schwanken zwischen 30 000 und 34 000 Gauß. Die Aufnahmen sind in erster und zweiter Ordnung des Gitters gemacht worden, über dessen Aufstellung in der oben zitierten Arbeit von E. Wilhelmy genau berichtet worden ist. Die Belichtungszeit war etwa doppelt so groß

[1]) E. Wilhelmy, Ann. d. Phys. (4) **80**. Nr. 11, 1926.

wie beim Molybdän; sie schwankte zwischen $^3/_4$ und 5 Stunden. Störend wirken verschiedentlich sehr diffuse Banden, die schon im Texte des Atlasses von Hagenbach und Konen erwähnt sind. Ferner trat auf den Platten die Erscheinung störend auf, daß die durch den eingeschobenen Kalkspat auseinander gezogenen π- und σ-Komponenten ihre Richtung häufig wechselten, derart, daß z. B. die parallel polarisierten Linien an dem einen Ende der photographischen Platte unten lagen und am anderen oben. Zwischen diesen beiden Punkten des Spektrums gibt es dann eine Stelle, an der die verschiedenen Polarisationsrichtungen nicht getrennt sind. Weiterhin kamen häufig derartige Beispiele wechselnder Komponentenrichtungen direkt nebeneinander vor in einem Gebiet von 5 Å. Die Ursache hierfür ist eine Quarzplatte, durch die das Licht aus der Vakuumlampe austritt. Quarz als Abschluß wurde gewählt, um das ultraviolette Licht des Bogens der Untersuchung zugänglich zu machen. In dieser etwa 1 cm dicken Quarzplatte ist das Licht natürlich einer Drehung unterworfen und wegen der nun eintretenden Rotationsdispersion fällt das Licht verschiedener Wellenlängen nicht mehr im gleichen Polarisationszustand auf den Kalkspat, der π- und σ-Komponenten trennen soll. Daraus folgt, daß auch bei derartigen Linien sich die Intensität ein und derselben Polarisationsrichtung auf beide Bilder der Lichtquelle mehr oder weniger verteilt, die der Kalkspat auf dem Spalte entwirft. Auf diese Weise sind beide Erscheinungen geklärt. Die zweite tritt natürlich nur an solchen Stellen des Spektrums auf, wo sich verschiedene Ordnungen überlagern. Diese Erscheinung hat die Untersuchung der Linien auf ihre Ordnungszugehörigkeit wesentlich erleichtert. Intensitätsunsymmetrien innerhalb einer Zeemanaufspaltung werden natürlich auch durch die Rotationsdispersion hervorgerufen, können sich aber erst bei viel dickeren Quarzplatten bemerkbar machen.

Bevor nun eine Einordnung der Linien im Wolframspektrum behandelt werden soll, mag eine Aufstellung der Zeemanausmessungen folgen und der daraus berechneten g-Werte. Soweit Laporte aus Jackschen Messungen g-Werte errechnet hat, sind diese beigefügt. Außerdem gehen aus der Tabelle der Grundtyp und die beiden inneren Quantenzahlen hervor. Die Wellenlängen sind die von M. Belke angegebenen, und nur da ist auf Exner und Haschek zurückgegriffen, wo keine Messungen von Belke vorlagen. Die Zahlen in Rubrik 5 geben die Aufspaltung, wie üblich, als Bruchteile der Normalaufspaltung wieder.

Weiterhin können noch folgende Linien angegeben werden, die auf Grund ihrer Zeemanaufspaltung als Bogenlinien erkannt wurden, aber zu

Bogenlinien.

λ	Gr. T.	J	J nach Laporte	Beobachtete Aufspaltung	Daraus errechn. g-Wert	g-Wert nach Laporte
5514,712	I	1; 2	1; 2	± (0,000), (1,041), 0,459, 1,501, 2,542	1,501	—
					2,542	—
5224,680	I	2; 3	2; 3	± (0,000), (0,435), (0,870), 0,734, 1,069, 1,504, 1,939, 2,374	1,504	—
					1,939	—
5053,300	III	1; 1	1; 1	± (0,968), 1,433, 2,401	1,433	—
					2,401	—
4843,829	III	2; 2	2; 2	± (0,413), (0,826), 1,056, 1,469, 1,883, 2,296	1,469	—
					1,883	—
4757,565	VII	?	2; 3	± (0,000), 2,046	2,046	—
					0 oder 2,046	—
4680,539	III	3; 3	3; 3	± (0,280), (0,560), (0,840), 0,926, 1,206, 1,486, 1,766, 2,046, 2,327	1,486	—
					1,766	—
4659,886	VII	?	0; 1	± (0,000), 2,532	2,532	—
					0 oder 2,532	—
4570,64	I	2; 3	—	± (0,000), (0,487), (0,974), 0,521, 1,008, 1,495, 1,982, 2,469	1,495	—
					1,982	—
4484,197	II	1; 2	—	± (0,000), (0,417), 1,527, 1,944, 2,361	1,527	—
					1,944	—
4460,523	I	1; 2	—	± (0,000), (0,534), 0,570, 1,104, 1,638	1,104	—
					1,638	—
4378,501	II	2; 3	—	± (0,000), (0,360), (0,720), 2,090, 2,450, 2,810, 3,170, 3,530	2,450	—
					2,810	—
4302,123	III	3; 3	3; 3	± (0,241), (0,482), (0,723), 1,318, 1,559, 1,799, 2,041, 2,282, 2,523	1,799	—
					2,048	—
4274,554	III	1; 1	—	± (1,344), 1,612, 2,956	1,612	—
					2,956	—
4269,399	II	2; 3	—	± (0,000), (1,184), 2,367	0,876	—
					2,059	—
4074,374	III	3; 3	—	± (0,253), (0,505), (0,758), 1,334, 1,586, 1,839, 2,092, 2,344, 2,597	1,839	—
					2,092	—
4071,939	II	1; 2	—	± (0,000), (0,371), 1,666, 2,036, 2,407	2,036	—
					1,666	—

λ	Gr. T.	J	J nach Laporte	Beobachtete Aufspaltung	Daraus errechn. g-Wert	g-Wert nach Laporte
4070,618	I	2; 3	—	± (0,000), (0,324), (0,648), 0,931, 1,255, 1,579, 1,903, 2,227	1,579	—
					1,903	—
4045,615	II	2; 3	2; 3	± (0,000), (0,812), (1,624), 0,487, 1,299, 2,111, 2,923, 3,735	1,299	1,25
					2,111	2,02
4008,769	I	3; 4	3; 4	± (0,000), (0,312), (0,624), (0,936), 0,853, 1,171, 1,483, 1,795, 2,107, 2,419, 2,731	1,795	1,68
					2,107	1,97
3867,986	I	3; 4	3; 4	± (0,000), (0,433), (0,865), (1,298), 0,405, 0,838, 1,270, 1,703, 2,136, 2,659, 3,001	1,703	1,56
					2,136	1,96
3846,225	I	1; 2	—	± (0,000), (0,280), 0,976, 1,256, 1,536	1,256	—
					1,536	—
3835,058	III	2; 2	—	± (0,332), (0,663), 0,251, 1,583, 1,914, 2,246	1,583	—
					1,914	—
3768,478	III	1; 1	—	± (0,926), 1,636, 2,562	1,636	—
					2,562	—
3707,929	III	3; 3	3; 3	± (0,737), (1,474), (2,211), 0,100, 0,637, 1,374, 2,111, 2,848, 3,585	1,374	1,31
					2,111	2,02
3617,522	III	3; 3	—	± (0,440), (0,880), (1,321), 0,891, 1,331, 1,771, 2,211, 2,652, 3,092	1,771	—
					2,211	—
3311,389	II	2; 3	—	± (0,000), (0,575), (1,150), 1,153, 1,728, 2,303, 2,878, 3,453	1,728	—
					2,303	—
2964,520	II	2; 3	—	± (0,000), (0,545), (1,090), 1,225, 1,770, 2,315, 2,868, 3,414	1,770	—
					2,315	—
2946,992	III	3; 3	—	± (0,590), (1,180), (1,769), 0,596, 1,186, 1,776, 2,366, 2,956, 3,545	1,776	—
					2,366	—
2944,410	II	2; 3	—	± (0,000), (0,499), (0,997), 1,312, 1,810, 2,306), 2,804, 3,303	1,810	—
					2,306	—
2896,445	II	2; 3	—	± (0,000), (0,874), (1,748), 0,642, 1,516, 2,391, 3,265, 4,139	1,516	—
					2,391	—
2848,029	III	3; 3	—	± (1,047), (2,094), (3,142), — 0,784, 0,263, 1,311, 2,358, 3,406, 4,453	1,312	—
					2,358	—
2833,634	II	3; 4	—	± (0,000), (0,411), (0,822), (1,233), 0,474, 0,885, 1,296, 1,707, 2,118, 2,529, 2,940	1,296	—
					1,707	—
2792,702	III	2; 2	—	± (1,163), (2,326), — 0,037, 1,127, 2,290, 3,453	1,127	—
					2,290	—

diffus bzw. unterbelichtet waren, um die innere Quantenzahl oder den $2f$-Wert sicher festzulegen:

λ	Gr. T.	J_1	J_2	λ	Gr. T.	J_1	J_2
4546,498	I	1	2	3331,678	III	3	3
4418,458	II	2	3	3017,447	II	1	2
4347,014	—	2	3	2910,481	—	2	3
4307,645	III	1	1	2879,110	III	—	—
4259,942	III	2	2	2866,071	II	2	3
4028,798	I	1	2	2671,489	III	1	2
3881,402	III	1	1				

Eindeutig als Funkenlinien erkannt und ausgewertet sind verhältnismäßig sehr wenige Linien:

λ	Gr. T.	Innere Quantenzahl	Beobachtete Aufspaltung	g-Werte
4366,01	V	$^1/_2$; $^3/_2$	$\pm$ (0,190), 0,893, 1,273	1,083 0,703
4343,24	VI	$^1/_2$; $^1/_2$	$\pm$ (0,517), 1,762	2,279 1,245
4335,39	V	$^3/_2$; $^5/_2$	$\pm$ (0,169), (0,508), 0,875, 1,213, 1,553, 1,891	1,383 1,045
4175,64	IV	$^1/_2$; $^3/_2$	$\pm$ (0,237), 1,486, 1,959	1,723 1,260
3657,590	VI	$^1/_2$; $^1/_2$	$\pm$ (0,944), 1,780	2,729 0,836
3361,101	VI	$^1/_2$; $^1/_2$	$\pm$ (0,932), 2,827	2,759 1,896
3117,580	VI	$^1/_2$; $^1/_2$	$\pm$ (0,685), 1,433	2,118 0,747
2764,261	VI	$^1/_2$; $^1/_2$	$\pm$ (1,466), 2,324	3,790 0,859
2729,59	VI	$^1/_2$; $^1/_2$	$\pm$ (1,065), 1,765	2,830 0,700
2658,03	VI	$^3/_2$; $^3/_2$	$\pm$ (0,429), (1,288), 0,943, 1,802, 2,660	2,231 1,372

Ferner sind folgende drei Linien zwar noch als Funkenlinien erkannt, aber nicht auf ihre g-Werte untersucht, da ihre Komponenten zu schwach und zum Teil überlagert waren:

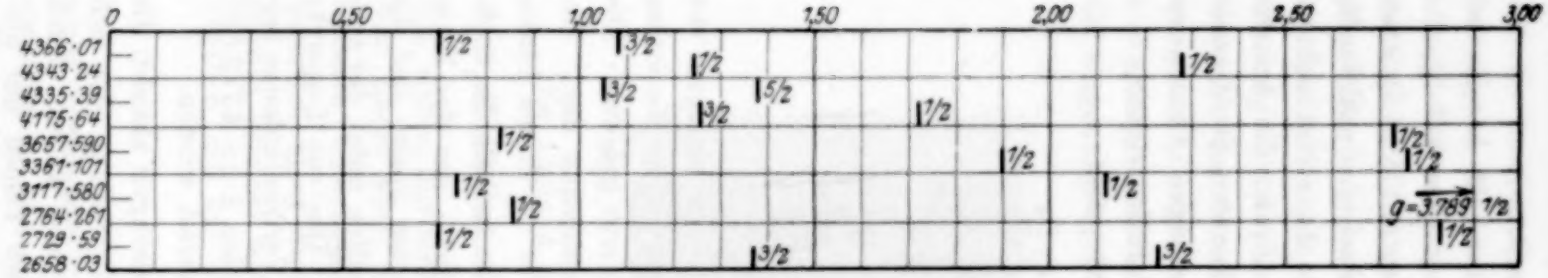
λ	Gr. T.	J_1	J_2
3613,793	VI.	$^3/_2$	$^3/_2$
3376,147	V.	$^7/_2$	$^9/_2$
2848,029	VI.	$^5/_2$	$^5/_2$

Im Anschluß daran folgen die ausgemessenen Tripletts, deren Zugehörigkeit zu Bogen- oder Funkenspektrum sich nicht angeben läßt. Einer der beiden g-Werte ist nur angegeben, da für Tripletts das Produkt von m mit dem anderen g-Wert gleich Null ist oder beide g-Werte gleich

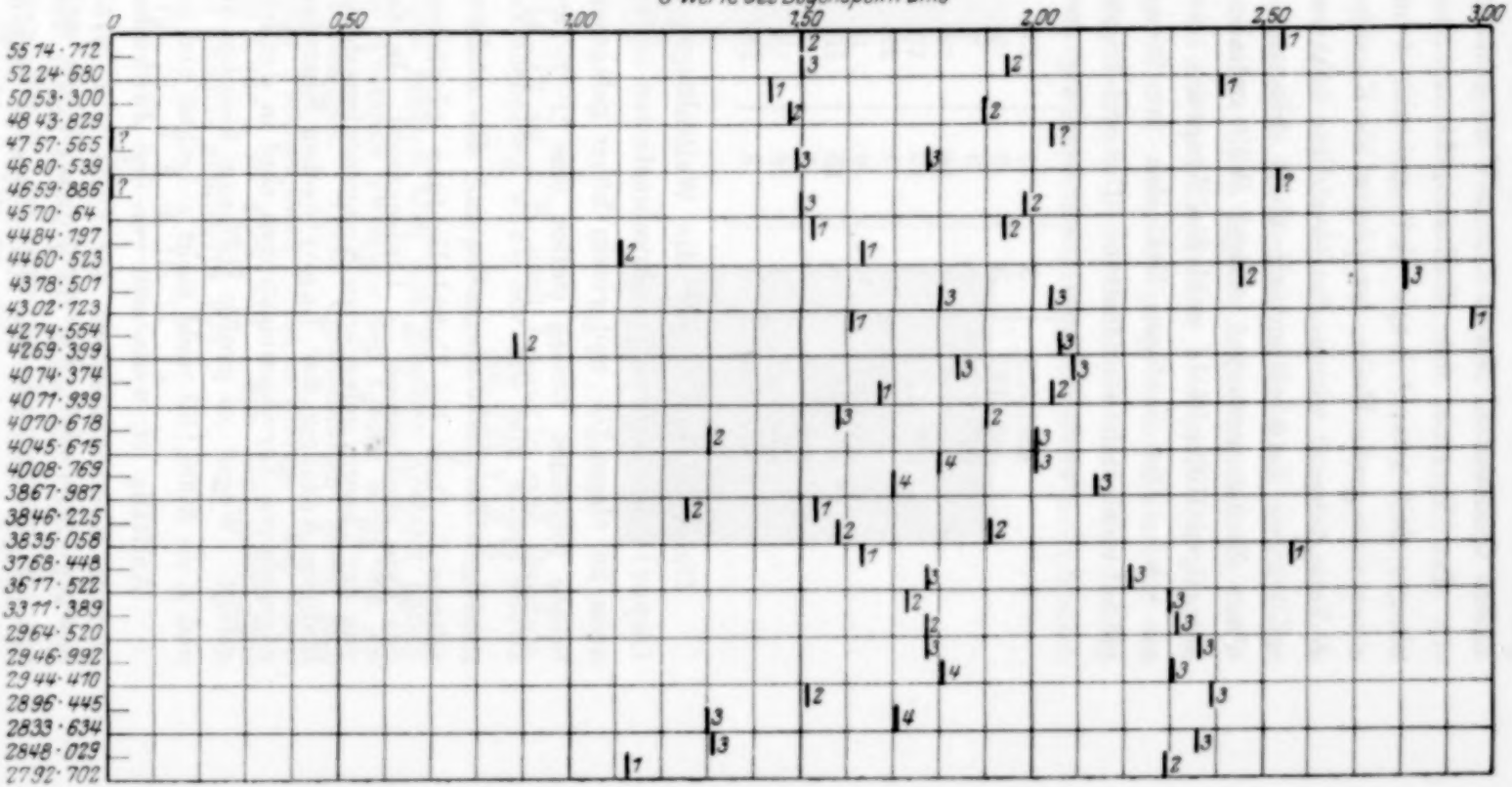
groß sind. In letzterem Falle, der ausschließlich für das Funkenspektrum des Wolframs, d. h. also für die geradzahlige Multiplizitätsklasse zutrifft, ist die innere Quantenzahl unbestimmt, sonst ist bekanntlich die des einen Terms = 1, die des anderen = 0.

λ		Aufspaltung = g	λ		Aufspaltung = g
5617,03		1,204	3903,987		0,605
5616,16		0,934	3809,239		0,994
5604,31		1,730	3801,527		1,039
5487,74		1,807	3641,419		1,296
5477,82		1,406	3592,426		1,032
5435,063		1,828	3572,477		1,450
5388,023		1,612	3463,515		1,558
5354,463		2,857	3429,604		1,213
5259,350		2,087	3358,61		1,054
5242,989		1,094	3308,36		1,468
5192,725		1,046	3304,46		1,195
5071,739		1,426	3281,944		1,427
5054,615		1,430	3262,25		1,162
5015,334		1,460	3177,187		1,603
4986,943		1,458	3163,419		1,344
4886,922		1,458	3041,876		1,474
4729,664		1,916	3039,320		1,137
4700,422		1,340	2997,794		1,628
4677,710		1,200	2994,70		1,084
4620,566		1,228	2936,680		1,090
4543,524	± (0,000)	1,405	2834,994	± (0,000)	1,557
4536,668		1,062	2934,994		0,935
4492,334		1,028	2925,81		0,862
4441,80		1,169	2925,132		1,257
4394,092		0,609	2918,633		1,145
4384,869		1,228	2911,001		1,583
4348,014		1,464	2896,010		1,610
4330,670		1,261	2889,79		1,431
4316,821		1,787	2856,033		1,585
4275,497		1,139	2852,10		1,235
4254,066		1,211	2805,930		0,863
4241,451		1,328	2801,175		1,496
4215,387		1,251	2740,799		0,999
4204,415		1,214	2718,044		1,007
4170,538		1,293	2716,323		1,528
4154,678		1,741	2709,59		0,878
4126,808		1,111	2706,72		1,221
4125,69		1,251	2703,49		1,280
4064,799		1,218	2703,09		1,392
4028,798		1,591	2697,727		2,011
3983,294		1,212	2670,41		1,189
3979,293		1,204	2647,72		1,586

Zur Erklärung der nachstehenden Tabelle (S. 155) soll erwähnt werden, daß die Striche die auf der Abszisse abgetragenen g-Werte darstellen, die zu den am linken Rand hingeschriebenen Wolframlinien gehören. Die



G-Werte des Bogenspektrums



neben diesen Strichen rechts unten angegebenen Zahlen bedeuten die innere Quantenzahl des zu dem g-Wert gehörigen Terms.

Der Versuch, das Wolframspektrum einzuordnen, ist bereits vor einiger Zeit von O. Laporte[1]) gemacht worden mit dem Erfolg, daß zwar eine große Reihe der Linien als Kombinationen mit dem Quintett D-Term erkannt wurde, daß aber diese höheren Niveaus eine vollständig willkürfreie Termbestimmung nicht zulassen. Laporte stützt sich auf ältere Zeemanmessungen einiger Wolframlinien von Jack, die bei den damaligen Hilfsmitteln wohl den Anspruch erheben konnten, recht genau zu sein. Den heutigen Methoden der Zeemanmessungen können sie jedoch nicht mehr standhalten. Das soll folgende Tabelle zeigen:

4372,539	3	?	15	$P_3\ D_2$
4484,197	3	9	9	$P_2\ D_1$
4659,886	3	3	3	$P_1\ D_0$
4680,539	4	18	18	$P_3\ D_3$
4843,829	4	12	12	$P_2\ D_2$
5006,169	3	?	21	$P_3\ D_4$
5053,300	4	6	6	$P_1\ D_1$
5224,680	3	15	15	$P_2\ D_3$
5514,712	4	9	9	$P_1\ D_2$
4302,123	4	18	18	${}^7S_3\ {}^5P_3$
4757,565	3	3	15	${}^7S_2\ {}^5P_2$

Die erste Spalte gibt die Wellenlängen der beiden einzigen von Laporte mitgeteilten Termkombinationen an, und zwar sollen die ersten neun zu einem ${}^5D$- und einem höher gelegenen ${}^5P$-Term gehören. Die beiden folgenden Linien stellen eine ${}^5P$-${}^7S$-Termkombination dar. Die zweite Spalte gibt die von Jack gefundene Zahl der zu diesen Linien gehörigen Zeemankomponenten an. Die nächste Spalte enthält die beobachtete — bzw. bei Unterbelichtung schwächerer Linien aus der Form des Typs erschlossene — Linienanzahl. In der vierten Spalte sind die von der Theorie geforderten Komponentenzahlen enthalten unter der vorläufigen Annahme der Laporteschen Einordnung. Die von Laporte angegebenen Termkombinationen sind in der letzten Vertikalkolonne beigefügt. Wegen zu großer Diffusion konnten die Linien $\lambda = 4372{,}539$ und $\lambda = 5006{,}169$ nicht mehr aufgelöst und ausgewertet werden.

Auffällig ist, wenn man von den Jackschen Messungen absieht, die geringe Komponentenzahl der Linie $\lambda = 4757{,}565$ (${}^7S_3$-${}^5P_2$), die sich nur erklären ließe, wenn die g-Werte beider Terme gleich wären. Auch im übrigen stimmen die von Laporte eingeordneten Linien nur hin-

[1]) O. Laporte, l. c.

sichtlich der Anzahl ihrer Aufspaltungskomponenten, d. h. nur in bezug auf die inneren Quantenzahlen der Terme, deren Kombinationen Veranlassung zu diesen Linien geben. Es stimmen aber nicht mehr die Abstände der aufgespaltenen Linien innerhalb der π- und σ-Gruppen und auch nicht die Abstände der π- und σ-Gruppen voneinander, wie sie von der Theorie gefordert werden, mit der Beobachtung überein, sondern weichen so stark davon ab, daß das beobachtende Auge schon ohne Messung Unterschiede feststellt. Das könnte bedeuten, daß die resultierende Quantenzahl l der äußeren Elektronen bzw. auch die Rumpfquantenzahl nicht richtig erkannt sind, die ja bestimmend sind für den g-Wert der kombinierenden Terme. Wahrscheinlicher ist aber, daß für die eingeordneten Linien die g-Formel ihre Gültigkeit nicht mehr besitzt.

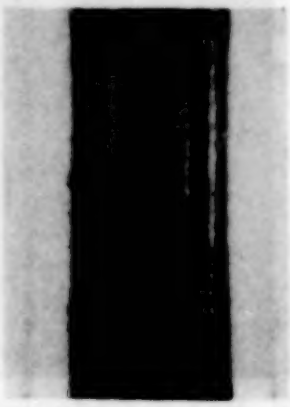


Fig. 1. $\lambda = 5514{,}712$.

Fig. 2. $\lambda = 4680{,}539$.

Die Linie $\lambda = 5514{,}712$ ist z. B. nach Laporte eine Quintett-P_1-D_2-Kombination. Sie müßte die Aufspaltung $\frac{(0),\ (2),\ 1,\ 3,\ 5}{2}$ zeigen. Die sieben mittleren Linien müßten also alle gleichen Abstand haben. Man findet aber, daß die Abstände zwischen den Linien nicht die geforderte Gleichmäßigkeit besitzen. Diese Unsymmetrien lassen sich natürlich nicht durch einen Paschen-Back-Effekt erklären. Ein ebensolches Beispiel bildet die Linie $\lambda = 4680{,}539$. Man sieht dabei ganz deutlich, daß der von der Theorie geforderte Typ

$$\frac{(1),\ (2),\ (3),\ 7,\ 8,\ 9,\ 10,\ 11,\ 12}{6}$$

nicht vorhanden ist. Der bei ${}^5P_3\,{}^5D_3$ theoretisch geforderte Abstand zwischen π- und σ-Gruppen, der $^4/_6$ der normalen Aufspaltung betragen soll, ist kleiner als $^1/_6$. Analoges gilt für die anderen Aufspaltungsbilder, die zu dieser Einordnung gehören.

Zum Beispiel liegen ähnliche Unregelmäßigkeiten auch in der ^7S-^5P-Kombination vor, die Laporte angibt.

Der erste, der versucht hat, Gesetzmäßigkeiten im Wolframspektrum aufzufinden, war E. Paulson. Er gibt in seinen bekannten zwei Liniengruppen an, in denen er wiederkehrende Schwingungszahlendifferenzen feststellt. M. Belke macht aber dazu die Bemerkung, daß Paulson, der für seine Untersuchungen die Messungen von Exner-Haschek benutzt hat, zu Ergebnissen gekommen ist, die nicht willkürfrei sind. Belke hat die starken Linien des Wolframspektrums an dem großen Gitter des Bonner Instituts sehr sorgfältig gemessen und findet dabei, daß eine Schwingungszahlendifferenz nur für die Linien $\lambda = 4484{,}197$, 4843,829, 5053,300, 5514,712 zutrifft. Diese vier Linien bilden wahr-

Fig. 3. $\lambda = 4302{,}128$.
$\frac{(2),\ (4),\ 7,\ 9,\ 11,\ 13}{6}$

Fig. 4. $\lambda = 4843{,}892$.
$\frac{(1),\ (2),\ (3),\ 3,\ 4,\ 5,\ 6,\ 7,\ 8}{3}$

scheinlich für Laporte auch den Ausgangspunkt zu der Zusammenstellung des ^5P-^5D-Multipletts. Die inneren Quantenzahlen der Linie 4372,539 stimmen; obwohl die Linie nicht ausgemessen werden konnte, ließ sie diesen Schluß zu. Die andere nicht ausgemessene Linie 5506,189 zeigt den Gr. T. I. Die innere Quantenzahl ließ das unscharfe Bild nicht erkennen. Die Meßergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen also die Richtigkeit der Zuordnung des P-D-Multipletts von Laporte; allerdings bleibt die Beobachtung bemerkenswert, daß die g-Werte des P-Niveaus nicht in Landés Tabelle enthalten sind. Das D-Niveau zeigt (bis auf die Linie 5053,300, die schlecht meßbar war) jedoch bei allen vorkommenden Quantenzahlen den gleichen g-Wert, der im Mittel $= {}^3/_2$ ist und der Landéschen Tabelle vollkommen entspricht. Aus dieser Tatsache, in Verbindung mit der richtig vorkommenden inneren Quantenzahl, darf mit Sicherheit geschlossen werden, daß es sich wirklich um eine P-D-Kombination handelt.

Ob die Zuordnung der beiden Linien $\lambda = 4302{,}123$ und $\lambda = 4757{,}565$ richtig ist, bleibt unentschieden. Wenn man bedenkt, daß die Schwingungszahlendifferenz bei einer S-Termkombination durch wiederholtes Auftreten sich nicht selbst kontrolliert, fehlt jeder Beweis für die Richtigkeit, zumal, wo die innere Quantenzahl nur dann richtig sein kann, wenn die g-Werte der beiden Niveaus gleich sind; und das ist wiederum nur möglich, wenn sie nicht in der Landéschen Tabelle enthalten sind. Weiter haben sich für vier andere Linien, deren g-Werte Laporte aus Jackschen Zeemanmessungen errechnet hat, und die er für Kombinationen mit einem S-Term als Endzustand hält, g-Werte errechnen lassen, die durchweg größer sind, als die von Laporte angegebenen. In der Aufstellung der Bogenlinien sind beide Werte einander gegenübergestellt. Es mag nun erlaubt sein, was Laporte getan hat, Schwankungen in der Berechnung der g-Werte bis zu 2 Proz. zu vernachlässigen, da ein solcher Fehler bei den Jackschen Messungen sicher innerhalb der Fehlergrenze liegt. Auch bei den vorliegenden g-Wertberechnungen können derartige Fehler nicht immer vermieden werden, denn es gibt gar nicht selten Linienaufspaltungen, die einander überdecken oder derartig eng sind, daß an ein Ausmessen nicht zu denken ist, solange man ausschließlich mit dem Konkavgitter arbeitet. Aber die erwähnten vier Linien, $\lambda = 3867{,}986$, $4008{,}769$, $3707{,}929$, $4045{,}615$, lassen sich alle sehr gut ausmessen, so daß Fehler, die aus der Messung entstanden sind, sicher weit unter 1 Proz. bleiben. Die Feldbestimmung, die nach den Linien des Zn-Tripletts vorgenommen wurde und sich kontrollieren ließ durch Molybdänlinien bekannter Einordnung, die als Verunreinigung des Wolframs mit auf den Platten erschien, ist sorgfältigst ausgeführt und dürfte einen Fehler von 3 Prom. nicht übersteigen. Berücksichtigt man also diese beiden Fehlerquellen, so sind die Fehler der in vorliegender Arbeit berechneten g-Werte höchstens = 1 Proz. ihres Wertes. Deshalb scheint mir die Behauptung zweifelhaft, daß diese vier Linien den Wert 2 als einen g-Wert haben; d. h. in diesem Falle den Septett-S-Term zum Endniveau besitzen. Vielmehr drängt sich die Überzeugung auf, daß auch diese g-Werte in den Landéschen Tabellen nicht enthalten sind.

Es ist beabsichtigt, im Anschluß an diese Arbeit auf anderem Wege eine Einordnung des Wolframspektrums zu versuchen.

Gern benutze ich diese Gelegenheit, Herrn Prof. H. Konen meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Apparate mir zur Verfügung standen, bin ich sehr zu Dank verpflichtet.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Gase vom Druck zwischen 1 und 10 Atm.

Von **Matth. Opladen** in Bonn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Die Funktion $(n-1) = f(p)$ wird für Luft und Kohlensäure unter Benutzung eines Perot-Fabryschen Interferometers in einem Druckintervall zwischen 1 und 10 Atm. untersucht, und es werden die Konstanten der Mascartschen Gleichung: $n-1 = Kp(1+\beta p)$ ermittelt. Die Konstante β nimmt den Wert Null an, wenn der Druck p des Gases durch die Dichte ϱ ersetzt wird, d. h. es gilt: $\frac{n-1}{d} = \text{const.}$ Die Messung höherer Drucke erfolgt unter Anwendung einer neuen Methode zur Druckbestimmung.

1. Vorliegende Arbeit knüpft an Untersuchungen an, die im hiesigen Institut für einen Druckbereich unterhalb einer Atmosphäre angestellt wurden, und setzt dieselben nach höheren Drucken hin fort. Die Versuchsanordnung ist im wesentlichen dieselbe wie früher und ist eingehend bei A. Zwetsch [1]) beschrieben. Schwach konvergentes Licht einer Hg-Lampe wird durch ein Perot-Fabrysches Interferometer zur Interferenz gebracht und durch das Prisma des Spektrographen in seine Komponenten zerlegt. Das Interferometer ist unverrückbar in einem Kessel aus Rotguß angebracht, der an beiden Seiten ein Quarzfenster besitzt. Einige Abänderungen der bisher benutzten Apparatur waren durch die Anwendung von starken Überdrucken bedingt. So wurden die der Zuleitung des Gases dienenden Glasrohre durch Kupferrohr ersetzt, dann mußte zwischen Kessel und Gasbombe ein beiderseits durch Metallventilhähne abschließbares Vorvolumen in Form eines Stahlrohres eingeschaltet werden, um eine Zerstörung des Kessels durch zu hohen Druck zu vermeiden. Die Dichtigkeit der Apparatur wurde auf optischem Wege geprüft, indem bei unverändertem Druck in bestimmten zeitlichen Abständen das Interferenzbild photographiert wurde, wobei eine noch bestehende Undichtigkeit eine Verschiebung des Interferenzphänomens zur Folge gehabt hätte. Die halbdurchlässige Versilberung der Interferometerplatten geschah auf chemischem Wege mit Hilfe des Formaldehydverfahrens.

---

[1]) A. Zwetsch, ZS. f. Phys. **19**, 398, 1923.

2. Zur Messung höherer Drucke wurde eine Methode angewandt und ausgearbeitet, die eine Umkehrung des Mac Leodschen Verfahrens darstellt und zuerst von Magri[1]) zu Druckmessungen benutzt wurde. Indem man das komprimierte Gas in ein größeres Volumen sich expandieren läßt, wird der Druck auf einen im reziproken Verhältnis verminderten Wert reduziert und die Ablesung mit Hilfe eines gewöhnlichen Hg-Manometers ermöglicht. Magri konnte noch Drucke bis zu 200 Atm. messen, jedoch unterhalb 30 Atm. nur mit unzureichender Genauigkeit. Zur Aufnahme des hochkomprimierten Gases diente ihm eine Kammer, die in einen Stahlzylinder eingebohrt war. Der hier benutzte Apparat wurde nach Angaben von Prof. Konen angefertigt. Er besteht (vgl. Fig. 1) aus einer vierfach gebogenen Glaskapillare mit einem inneren Durchmesser von 1 mm. Diese Kapillare wird an das vom Kessel herübergeleitete Kupferrohr angekittet. Bei geöffnetem Hahn H_1 herrscht dann in Kessel und Kapillare gleicher Druck. Nach Schließen von H_1 wird Hahn H_2 geöffnet, hierdurch das Gas auf das größere Volumen, einen angeschlossenen Glasballon expandiert und der darauf im ganzen Manometer sich einstellende Druck an einem angeschlossenen offenen Hg-Manometer abgelesen. Um eine Feineinstellung des linken Hg-Meniskus auf die im Innern des Glasrohres angebrachte Nadel N zu ermöglichen, wodurch eine Konstanterhaltung des titrierten Volumens erreicht wird, ist der offene Manometerschenkel in einer Fischschwanzführung verschiebbar angebracht. Der am Manometer abgelesene Druck wird mit dem Quotienten aus dem ganzen Manometervolumen zum Rauminhalt der Kapillare multipliziert, der Atmosphärendruck addiert und auf diese Weise der vor der Expansion in Kessel und Kapillare herrschende Druck ermittelt. Die beiden Volumina wurden durch Quecksilberfüllung und Wägung bestimmt und der Quotient $\frac{v_1}{v_2}$ ergab sich zu 14,395 mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,004. Da sich bei einer probeweisen Druckbelastung zeigte, daß bei 5 Atm. durch eine seitliche Druckkomponente der konisch geschliffene Teil des Glashahns herausgedrückt wurde, mußten auf der zur Befestigung des Manometers dienenden Unterlage Stahlfedern angebracht werden, die das Glasküken in den Konus hineinzogen. Bei Benutzung des Manometers durfte

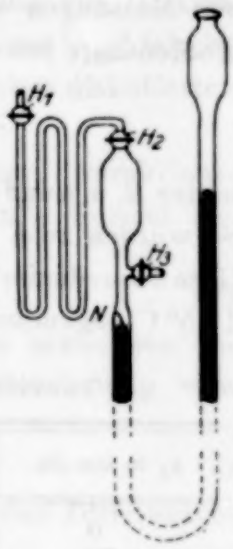


Fig. 1.

[1]) L. Magri, Phys. ZS. 6, 629, 1905.

die Abweichung der Gase vom Boyle-Mariotteschen Gesetz nicht unberücksichtigt bleiben. Betrachten wir 2 Drucke, p_1 und p_2, so haben wir

$$p_1 v_1 = c_1, \qquad p_2 . v_2 = c_2.$$

Hieraus folgt:

$$p_2 = p_1 \cdot \frac{c_2}{c_1} \cdot \frac{v_1}{v_2},$$

d. h. für einen bestimmten abgelesenen Druck p_1 ist der Verhältnisquotient der beiden Volumina noch mit einem Faktor $\frac{c_2}{c_1}$ zu multiplizieren. Die bei der Versuchstemperatur geltenden Werte für $c = p . v$ entnahm ich den Messungen von Holborn und Schultze[1]) im Falle der Luft, für Kohlensäure benutzte ich zu diesem Zwecke die Gleichung von Clausius:

$$p = \frac{R . T}{v - a} - \frac{v}{T (v + b)^2},$$

in der R, a, b und c Konstanten und T die absolute Temperatur bezeichnen[2]). So wurden zwei Tabellen erhalten, die für jeden Ablesedruck der beiden Gase das reduzierte Volumenverhältnis angeben, wobei als Bezugstemperatur 17,5° C angenommen wurde.

Tabelle 1. Luft.

p_1 in mm Hg	$\frac{c_2}{c_1} \cdot \frac{v_1}{v_2}$
0	14,395
70	14,388
139	14,381
208	14,374
278	14,367
347	14,361
417	14,355
486	14,349
556	14,343

Tabelle 2. CO_2

p_1 in mm Hg	$\frac{c_2}{c_1} \cdot \frac{v_1}{v_2}$
0	14,395
100	14,255
200	14,116
300	13,977
400	13,839
500	13,701
600	13,564
700	13,427

Die bei der adiabatischen Ausdehnung des Gases eintretende Temperaturerniedrigung machte es erforderlich, mit der Ablesung des Druckes einige Minuten zu warten, bis das Gas die Temperatur der Umgebung wieder angenommen hatte. Bei Berücksichtigung dieser Umstände konnte mit der oben beschriebenen manometrischen Methode, die vor allem den Vorzug der Einfachheit besitzt, eine vollkommen ausreichende Genauig-

[1]) L. Holborn und H. Schultze, Ann. d. Phys. **47**, 1089, 1915.

[2]) Die Gleichung von Clausius genügte vollkommen dem hier verfolgten Zweck, so daß die neueren Zustandsgleichungen von Berthelot und Wohl (vgl. Nernst, Theor. Chem. 1921, S. 254 ff.) unberücksichtigt bleiben konnten.

keit in der Druckbestimmung erzielt werden, wie eine Fehlerabschätzung ergeben wird [1]). Die Höhendifferenz der beiden Hg-Menisken ließ sich mit dem benutzten Kathetometer auf 0,05 mm genau bestimmen. Da auch der vor der Expansion des Gases im Manometer noch herrschende Druck zu ermitteln ist, möge ein maximaler Ablesefehler von 0,1 mm für eine Druckmessung angenommen werden. Das ergibt für den errechneten Druck p_2 eine Abweichung von $\pm$ 1,4 mm. Berücksichtigt man noch den Fehler in der Bestimmung des Volumenverhältnisses, der für $p_2 = 2000$ mm Hg eine Änderung von $\pm$ 0,6 mm bedingen würde, so ergibt sich, daß bereits unterhalb 3 Atm. eine Genauigkeit von 0,1 Proz. zu erreichen ist. Mit wachsendem Druck nimmt dieselbe noch zu, so daß ein Druck von 10 Atm. auf 0,025 Proz. genau zu messen ist. Der Fehler, den eine um $^1/_{100}{}^0$ falsche Temperaturablesung hervorruft, ist im Vergleich zu den oben diskutierten Fehlerquellen verschwindend klein.

3. Als Ausdruck der gesuchten Beziehung zwischen Refraktionsvermögen und Druck werde die von Mascart [2]) benutzte Formel angenommen:

$$n_p - 1 = Kp(1 + \beta p) = Kp + bp^2, \qquad (1)$$

in der β bzw. $b = K\beta$ die zu bestimmenden Konstanten bezeichnen. In gleicher Weise läßt sich die Abhängigkeit der Ringverschiebung vom Druck formulieren:

$$\beta = Ap + Bp^2. \qquad (2)$$

Betrachten wir zwei verschiedene Drucke, so folgt für den Differenzenquotienten:

$$\frac{s_1 - s_2}{p_1 - p_2} = \frac{\Delta s}{\Delta p} = A + B(p_1 + p_2). \qquad (3)$$

Der Quotient $\frac{\Delta s}{\Delta p}$, d. h. das Verhältnis der Ringverschiebung zum zugehörigen Druckintervall, ist der Beobachtung zugänglich, indem die Anzahl der gewanderten ganzen Ringe mit dem Auge gezählt und der Bruchteil einer ganzen Ringverschiebung durch Auswerten des photographischen Interferenzbildes ermittelt werden kann. Δp ergibt sich aus zwei manometrischen Messungen. Durch Kombination der Gleichung (3) mit der Gleichung des Interferometers:

$$n - 1 = \frac{s \cdot \lambda}{L}, \qquad (4)$$

---

[1]) Aus diesem Grunde konnte von der Benutzung einer Druckwage abgesehen werden.

[2]) Mascart, Ann. de l'école norm. sup. **6**, 9, 1877.

in der λ die benutzte Wellenlänge, L den optischen Lichtweg, beide Größen im Vakuum gemessen, und s die Anzahl der gewanderten Ringe bezeichnet, wenn der Gasdruck vom Werte Null bis zu dem betrachteten Werte anwächst, wird erhalten:

$$\frac{\Delta(n-1)}{\Delta p} = \frac{\lambda}{L}\frac{\Delta s}{\Delta p} = \frac{\lambda}{L}A + \frac{\lambda}{L}B(p_1 + p_2) \qquad \frac{\lambda}{L} = K;\ \frac{\lambda}{L}B = b. \tag{5}$$

Führen wir statt der Drucke die Gasdichten ein, so läßt sich entsprechend schreiben:

$$n_\varrho - 1 = K'\varrho(1 + \beta'\varrho) = K'\varrho + b'\varrho. \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta(n-1)}{\Delta\varrho} = \frac{\lambda}{L}\frac{\Delta s}{\Delta\varrho} = \frac{\lambda}{L}A' + \frac{\lambda}{L}B'(\varrho_1 + \varrho_2) \\ \frac{\lambda}{L}A' = K;\ \frac{\lambda}{L}B' = b'. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

4. Die nachstehenden Tabellen enthalten in der ersten Spalte den mittleren Druck des jeweiligen Intervalls, für das die Ringverschiebung festgestellt wurde. Der Umfang des Druckbereichs betrug bei den Messungen 2 bis 4 Atm., die Ringverschiebung der grünen Hg-Linie für eine Druckänderung von 1 Atm. etwa 9 Ringe in Luft, 14 Ringe in Kohlensäure. Die zweite Spalte weist die mittleren Dichten auf. Diese wurden gewonnen, indem für $p = 0$ der Quotient $p/\varrho = 1$ gesetzt wurde und nach den jeweiligen Werten dieses Quotienten ϱ errechnet wurde, so daß ein direkter Zahlenvergleich möglich war. Die folgenden Tabellenspalten enthalten die Ausdrücke:

$$\frac{\lambda_1}{L}\cdot\frac{\Delta s}{\Delta p}\cdot 10^{-10} = c_1; \qquad \frac{\lambda_1}{L}\frac{\Delta s}{\Delta\varrho}\cdot 10^{-10} = d_1; \qquad \frac{\lambda_2}{L}\frac{\Delta s}{\Delta p}\cdot 10^{-10} = c_2;$$

$$\frac{\lambda_2}{L}\cdot\frac{\Delta s}{\Delta\varrho}\cdot 10^{-10} = d_2.$$

Die benutzten Wellenlängen waren die beiden Linien des Hg-Spektrums

$$\lambda_1 = 5462\ \text{Å.-E.},$$
$$\lambda_2 = 4359\ \text{Å.-E.}$$

Der optische Lichtweg L betrug 18,776 mm.

Sämtliche Werte und Messungen wurden auf eine Temperatur von 17,5° C bezogen, die Drucke auf Normalschwere reduziert.

Aus den folgenden Tabellen wurden die Konstanten der Mascartschen Gleichung: $n_p - 1 = Kp(1 + \beta p)$ ermittelt zu folgenden Werten:

a) für Luft:

$$K_{\lambda_1} = 0{,}3617\,.\,10^{-6} \pm 0{,}0002\,.\,10^{-6};\ \beta_{\lambda_1} = 0{,}51\,.\,10^{-6} \pm 0{,}05\,.\,10^{-6}.$$

Tabelle 3. Luft.

$\frac{p_1 + p_2}{2}$ in mm Hg	$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$	c_1	d_1	c_2	d_2
7144	7172	3654	3627	3698	3670
6944	6970	3646	3618	3688	3662
6714	6739	3657	3631	3701	3674
6574	6597	3657	3626	3697	3668
6547	6572	3644	3619	3685	3660
6341	6364	3630	3609	3672	3647
6257	6278	3643	3617	3681	3656
6117	6138	3647	3624	3692	3669
6078	6098	3648	3625	3688	3664
5831	5852	3634	3612	3674	3652
5659	5677	3636	3615	3675	3654
5595	5614	3644	3623	3688	3667
5537	5555	3645	3624	3687	3665
5142	5159	3643	3624	3685	3665
5137	5153	3628	3609	3669	3650
5137	5151	3624	3608	3667	3651
4850	4864	3627	3618	3680	3660
4627	4639	3631	3613	3675	3657
4618	4632	3630	3612	3671	3653
4549	4561	3624	3608	3664	3647
4456	4468	3637	3619	3676	3658
4029	4039	3628	3613	3668	3652
4024	4033	3639	3625	3683	3669
4006	4017	3626	3610	3667	3651
3960	3969	3633	3618	3674	3658
3956	3967	3635	3620	3681	3665
3951	3960	3634	3620	3676	3662
3754	3762	3643	3627	3686	3670
3570	3579	3630	3616	3669	3655
3510	3519	3629	3615	3672	3658
3460	3468	3632	3618	3673	3659
3432	3439	3635	3622	3677	3665
3419	3425	3636	3622	3679	3665
3404	3411	3627	3614	3674	3661
3205	3212	3632	3619	3673	3660
2972	2978	3635	3623	3675	3663
2919	2924	3630	3618	3667	3655
2907	2913	3630	3619	3671	3660
2894	2899	3617	3606	3664	3652
2664	2668	3630	3619	3668	3657
2650	2655	3627	3617	3668	3657
2621	2626	3630	3619	3670	3660
2397	2401	3627	3617	3669	3660
2290	2294	3621	3615	3662	3658
2269	2272	3628	3618	3670	3660
2140	2144	3624	3615	3665	3656
2099	2102	3627	3618	3668	3659
2098	2102	3630	3621	3662	3662
1896	1898	3620	3622	3667	3658
1579	1580	3623	3616	3665	3658
1579	1580	3626	3620	3665	3658
1520	1521	3617	3616	3657	3651
1119	1120	3616	3611	3659	3654
1120	1120	3619	3615	3662	3658

Tabelle 4. Kohlensäure.

$\frac{p_1 + p_2}{2}$ in mm Hg	$\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$	c_1	d_1	c_2	d_2
7243	7665	6144	5480	6220	5543
7231	7652	6123	5457	6199	5520
6988	7381	6094	5466	6167	5524
6666	7033	6118	5502	6195	5566
6548	6900	6054	5458	6124	5521
6399	6743	6055	5468	6132	5533
6223	6554	6059	5488	6135	5552
6215	6547	6082	5509	6158	5573
6102	6419	6026	5471	6099	5533
6002	6311	6024	5477	6099	5541
5752	6019	5986	5458	6062	5522
5576	5830	6005	5493	6081	5558
5532	5782	6017	5510	6092	5573
5431	5675	6012	5514	6088	5579
5383	5665	5969	5478	6044	5541
5368	5601	5994	5503	6068	5565
5333	5604	5955	5471	6036	5534
5048	5266	5950	5489	6025	5552
5024	5243	5947	5489	6021	5552
4828	5013	5932	5491	6007	5556
4764	4970	5931	5498	6007	5564
4736	4941	5908	5478	5982	5540
4598	4787	5907	5488	5981	5552
4587	4843	5900	5481	5973	5544
4488	4647	5900	5493	5970	5554
4470	4635	5894	5488	5966	5571
4121	4267	5863	5488	5933	5569
4048	4193	5869	5501	5930	5554
4004	4132	5837	5478	5910	5542
3892	4018	5843	5492	5914	5554
3713	3825	5807	5471	5881	5536
3707	3867	5822	5484	5894	5547
3671	3781	5799	5466	5866	5524
3614	3719	5792	5479	5868	5536
3582	3689	5809	5487	5882	5550
3545	3650	5795	5476	5869	5540
3523	3648	5803	5483	5876	5547
3485	3595	5804	5489	5878	5554
3279	3375	5768	5472	5840	5535
3096	3196	5771	5490	5842	5553
2977	3059	5737	5468	5809	5531
2858	2944	5740	5480	5811	5543
2821	2905	5731	5473	5802	5536
2814	2880	5731	5476	5811	5547
2587	2601	5699	5463	5771	5527
2425	2481	5700	5478	5773	5544
2309	2354	5674	5462	5746	5526
2306	2358	5694	5480	5764	5543
2080	2118	5680	5488	5749	5550
2064	2101	5673	5485	5743	5548
1919	1956	5633	5483	5707	5550
1884	1915	5649	5471	5717	5532
1672	1695	5623	5466	5690	5539
1282	1296	5596	5469	5667	5534

Ersetzen wir in der Mascartschen Gleichung p durch ϱ, so ist die Konstante

$$\beta'_{\lambda_1} = 0{,}018 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}046.$$

Ebenso wurde für λ_2 erhalten:

$K_{\lambda_2} = 0{,}3659 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}0002 \cdot 10^{-6}$; $\beta_{\lambda_2} = 0{,}53 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}05 \cdot 10^{-6}$,

$\beta'_{\lambda_2} = 0{,}027 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}047 \cdot 10^{-6}$.

b) für Kohlensäure:

$K_{\lambda_1} = 0{,}5468 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}0005 \cdot 10^{-6}$,

$\beta_{\lambda_1} = 8{,}72 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}32 \cdot 10^{-6}$,

$\beta'_{\lambda_1} = 0{,}245 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}224 \cdot 10^{-6}$,

$K_{\lambda_2} = 0{,}5533 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}0005$; $\beta_{\lambda_2} = 8{,}71 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}30 \cdot 10^{-6}$,

$\beta'_{\lambda_2} = 0{,}217 \cdot 10^{-6} \pm 0{,}229$.

Es folgt also hieraus, wie auch direkt aus den nachstehenden Koordinatendarstellungen zu ersehen ist, daß β' jeweils innerhalb der für β ermittelten Fehlergrenzen fällt, d. h. $\beta' = 0$. Die Abhängigkeit zwischen Brechungsvermögen und Druck wird durch Einführung der Dichten ϱ zu einer linearen.

Die Konstante K ist abhängig von der Wellenlänge und der Temperatur, während für β nur eine Temperaturabhängigkeit in Frage kommt, da nach den Untersuchungen von L. H. Siertsema und M. de Haas[1]) die Dispersionskonstante $\frac{n_\lambda - 1}{n_{\lambda_1} - 1}$, in der λ und λ_1 zwei verschiedene Wellenlängen bedeuten, vom Druck unabhängig ist.

5. Die Diskussion der Fehlerquellen hat zunächst die Reinheit der Gase zu berücksichtigen. Die komprimierte Luft wurde einem Hampsonschen Kompressor unmittelbar vor dem Eintritt in den Gegenstromapparat entnommen, nachdem sie sämtliche Vorrichtungen zur Entnahme von Wasserdampf und Kohlensäure passiert hatte. Die Kohlensäure wurde mit einem Reingehalt von 98 % in der Stahlbombe geliefert. Eine zweiprozentige Verunreinigung beeinflußt das Resultat jedoch nur in unwesentlicher Weise, da die dadurch bedingte Abweichung nur einen geringen Bruchteil des wahrscheinlichen Fehlers betragen würde. Beträgt der Fehler bei Messung der Ringverschiebung 0,01 einer ganzen Ringwanderung, so erfährt c_1 bzw. c_2 eine Änderung von etwa zwei Einheiten in der letzten Stelle. Die Hundertstel einer Ringverschiebung konnten jedoch durch Auswerten der Platten mit Hilfe einer Meßmaschine mit Sicherheit er-

[1]) L. H. Siertsema und M. de Haas, Phys. ZS. **14**, 568, 1913.

mittelt werden. Ebenso groß ist die durch eine um $^1/_{100}{}^0$ falsche Temperaturbestimmung bedingte Abweichung. In der Hauptsache ist die Größe des wahrscheinlichen Fehlers von der Genauigkeit der Druckmessung abhängig, wobei zu bedenken ist, daß es sich hier um eine Ermittlung der Druckdifferenz und nicht der einzelnen Absolutwerte handelt. Bei

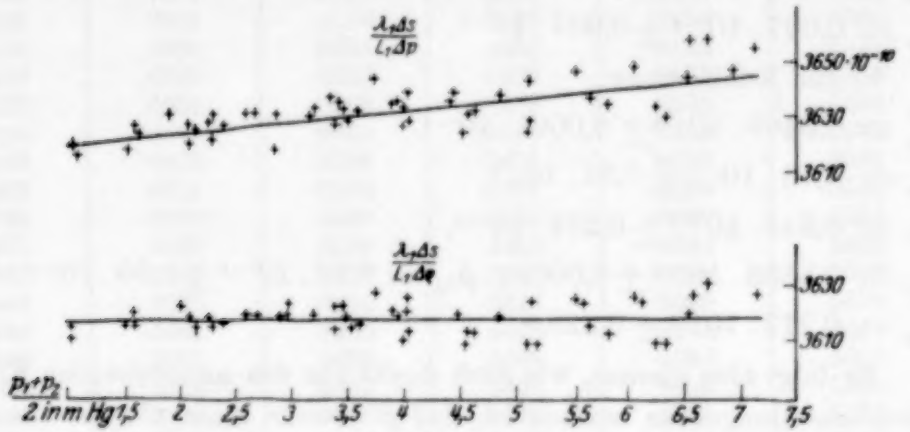


Fig. 2.

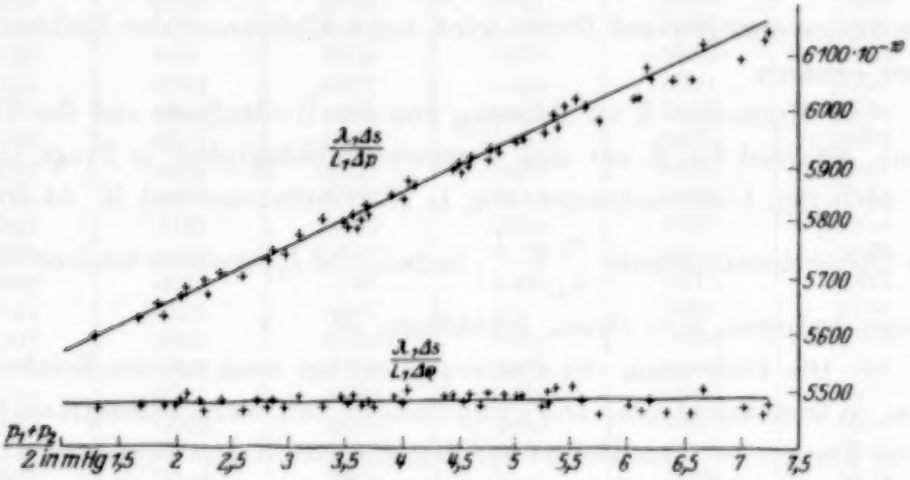


Fig. 3.

einem Druckintervall von 2000 mm ändert sich die letzte Stelle um vier Einheiten, wenn Δp um 2 mm vom ersten Werte differiert. Berücksichtigung könnte ferner der Umstand verdienen, daß der Quarzetalon durch kubische Kompression zusammengedrückt und dadurch eine Verkürzung des optischen Lichtweges hervorgerufen würde. Eine rechnerische Betrachtung läßt jedoch erkennen, daß der dadurch bewirkte Fehler verschwindend klein ist. Ebenso bleibt die durch das Prisma bewirkte Krümmung der Spektrallinien ohne wesentlichen Einfluß auf die Messung der Ringverschiebung. Die zu den Messungen benutzten Linien des Hg-Spektrums haben komplexen Charakter, und Linien mit einfacher Struktur

würden sich an und für sich besser zu Interferenzmessungen eignen. Um einen hierdurch bedingten Fehler möglichst zu eliminieren, wurden zwei Wellenlängen beobachtet und bei beiden übereinstimmende Resultate erzielt. Dann wurde bei einer sehr kurzen Expositionszeit (weniger als $^1/_2$ sec) ein durchaus scharfes Bild der Interferenzpunkte erhalten, so daß die Intensitätsmaxima lediglich der Hauptkomponente zugehören dürften. Ein etwa bestehender Einfluß des Druckes auf den Phasensprung in einer dünnen Metallschicht bedürfte eigentlich noch einer genaueren Untersuchung. Da die Aufnahmen sowohl bei steigendem wie bei fallendem Druck gemacht wurden und bei gleichem p auch stets dieselbe Konfiguration des Interferenzbildes beobachtet wurde, müßte dieser Einfluß ein reversibler sein. Es erschien zweckmäßig, die Silberschicht gegen eine solche Veränderung durch künstliches Altern zu schützen. Da bei einer Abhängigkeit des Phasensprungs vom Druck auch ein Effekt für verschiedene Wellenlängen vorhanden sein müßte, so läßt auch hier die innere Übereinstimmung der Meßresultate eine solche Abhängigkeit als unwahrscheinlich oder doch als unerfaßbar erscheinen. Die nachstehende Tabelle enthält den Wert für die Konstante β, wozu der Mittelwert beider λ genommen wurde, für Luft, verglichen mit den Werten früherer Beobachter, die sich ebenfalls der Mascartschen Formel bedienten. Geringe Temperaturunterschiede können unberücksichtigt bleiben.

Tabelle 5.

Oberhalb 1 Atm.		Unterhalb 1 Atm.	
Mascart [1])	$72{,}5 \cdot 10^{-8}$	Posejpal [4])	$357 \cdot 10^{-8}$
Chappuis und Rivière [2])	58	Kaiser [5])	95
Perreau [3])	90	Unterbusch [6])	157
Opladen	52	Pérard [7])	240
		Zwetsch [8])	667

Wie aus den mitgeteilten Werten zu ersehen ist, stimmen dieselben bei höheren Drucken der Größenordnung nach gut überein, weichen jedoch mehr voneinander ab, als der Fehler einer jeden Messung beträgt. Der

[1]) L. Mascart, l. c.
[2]) C. Chappuis und Rivière, Ann. chim. phys. **14**, 1, 1880.
[3]) R. Perreau, ebenda **7**, 298, 1893.
[4]) J. Posejpal, Ann. d. Phys. (4) **53**, 629, 1917; Journ. d. phys. **2**, 85, 1921.
[5]) W. Kaiser, Ann. d. Phys. (4) **18**, 210, 1904.
[6]) W. Unterbusch, Dissertation Bonn 1924.
[7]) S. Pérard, Journ. d. phys. **7**, 217, 1925.
[8]) K. Zwetsch, l. c.

Grund hierfür ist zunächst darin zu suchen, daß die Temperaturkorrektion bzw. die dafür zugrunde gelegte Größe des Ausdehnungskoeffizienten keine einheitliche ist. Der oben angegebene Wert dieser Arbeit wurde auf Grund der bereits erwähnten Beobachtungen von Holborn und Schultze gewonnen. Zudem wäre es möglich — eine Vermutung, die Posejpal auf Grund der bei niedrigen Drucken stark voneinander abweichenden Werte ausspricht —, daß β keine Konstante, sondern wiederum eine Funktion des Druckes ist. Es liegen jedoch bisher nicht genügend Werte vor, um diese Abhängigkeit genauer definieren zu können. Im gewonnenen Resultat stimmt die vorliegende Arbeit mit den früheren Messungen überein, von denen noch erwähnt seien die Beobachtungen von Kayser und Runge [1]), Carnazzi [2]), Gale [3]), insofern die Beziehung zwischen Brechungsexponenten und Druck bestimmt ist durch die Abweichung der Gase vom Idealzustand, und die Gültigkeit der Refraktionskonstanten $\frac{n-1}{\varrho}$ bzw. $\frac{n^2 . 1}{n^2 + 2} . \frac{1}{\varrho}$ bestätigt wird. Nur Magri [4]), der in einem Intervall von 1 bis 200 Atm. arbeitete, glaubte in diesem großen Bereich eine bessere Konstanz des letzteren von A. H. Lorentz eingeführten Ausdrucks zeigen zu können.

Die Möglichkeit, durch Einsetzen der gefundenen Werte für die Konstanten der Mascartschen Gleichung das Brechungsvermögen von λ_1 in Luft zu bestimmen, gibt uns ein Mittel an die Hand, den Absolutwert des Resultats zu prüfen. Bei 17,5° C und 760 mm Druck ergibt sich:

$$n - 1 = 275{,}14 . 10^{-6} \pm 0{,}16 . 10^{-6}.$$

Nach Pérard [5]) ist $n - 1$ für 0° durch folgende Gleichung bestimmt:

$$n_0 - 1 = n_\vartheta - 1 (1 + \alpha \vartheta),$$

in der $\alpha = 0{,}003716$ von λ unabhängig ist.

Es wird erhalten:

$$n_0 - 1 = 293{,}03 . 10^{-6} \pm 0{,}17 . 10^{-6}.$$

Tabelle 6 gestattet einen Vergleich dieses Wertes mit denjenigen früherer Beobachter.

---

[1]) H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. **50**, 293, 1893.
[2]) L. Carnazzi, Il Nuovo Cim. (4) **6**, 385, 1897.
[3]) W. Gale, Phys. Rev. **14**, 1, 1902.
[4]) L. Magri, l. c.
[5]) Pérard, l. c.

Tabelle 6.

Beobachter	$(n-1).10^{-6}$ für $\lambda = 5461$	Beobachter	$(n-1).10^{-6}$ für $\lambda = 5461$
Lorenz 1880	291,8	Perreau 1896	293,3
Meggers 1918	292,2	Pérard 1925	
Scheel 1907	292,4	Mascart 1877	293,4
Chappuis und Rivière 1888 .	292,6	Cuthbertson 1909	293,6
Posejpal 1917	292,7	Koch 1909, Rusch 1922 . .	293,7
Kayser und Runge 1893 . .	292,9	Herrmann 1908	294,6
Benoit 1889, Rentschler 1908	293,0	Gruschke 1910	
Zwetsch 1922			

Ich benutze die Gelegenheit, Herrn Prof. Konen für Anregung, Rat und Hilfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Ebenso gilt mein Dank der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, aus deren Bewilligungen ein Teil der benutzten Apparate stammte.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Über den Bau einer Klasse von Absorptionsspektren.

Von **Rudolf Ritschl** in Bonn.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Das Absorptionsspektrum von $CrCl_2O_2$ wird in fünf verschiedene Deslandressche Serien eingeordnet und die Formeln berechnet. Die Bandenspektren der vier Kupferhalogeniden werden in Absorption aufgenommen und die Kanten eingeordnet. Es wird die Temperaturabhängigkeit der Systeme untersucht und deren Bau durch die ganze Gruppe verglichen. Die Cu J-Banden gestatten einen Vergleich mit den Emissionsbanden Mullikens. Sämtliche Spektren zeigen Isotopieeffekt der Schwingungsterme, der innerhalb der Meßgenauigkeit die berechneten Aufspaltungen ergibt. Sämtliche Banden sind nach Rot abschattiert. Bei Cu F laufen die Gruppen nach Violett.

Im folgenden werde ich über einige Resultate der systematischen Reihe von spektralen Untersuchungen über Absorptionsspektren von Verbindungen berichten, die seit längerer Zeit im Bonner Physikalischen Institut im Gange sind.

I. Chromylchlorid.

Eine in neuester Zeit erschienene Arbeit von H. Mayer[1]) war der Anlaß, zunächst eine Untersuchung von Chromylchlorid, $CrCl_2O_2$, in Absorption vorzunehmen. Dieses Spektrum war von Käbitz[2]) im Rahmen einer Untersuchung über die Spektren der Chlorsäuren untersucht worden. Durch die Arbeit von Mayer, der die Käbitzschen Ergebnisse unter modernen Gesichtspunkten in Beziehung zur spezifischen Wärme setzte, hatten diese älteren Untersuchungen neues Interesse gewonnen.

Ich habe die flüssige Substanz, deren gesättigter Dampf schon bei Zimmertemperatur durch seine braune Färbung Absorption anzeigt, im Chemischen Institut der Universität selbst dargestellt.

Die kontinuierliche Lichtquelle bestand im positiven Krater eines kleinen Kohlebogens. Als Absorptionsgefäß diente ein Glaskolben, der evakuiert werden konnte. Die Flüssigkeit befand sich am Boden. Photographiert wurde an einem mittleren Konkavgitter von 3,5 m

[1]) H. Mayer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 220, 1924.
[2]) B. Käbitz, Diss. Bonn, 1904.

Krümmungsradius, das in der ersten Ordnung eine Dispersion von 5,55 Å.-E. pro mm hat, auf farbempfindlichen Platten von Westendorp und Wehner. Unter den gewählten Versuchsbedingungen (Zimmertemperatur) besteht das Spektrum, wie schon Käbitz bemerkte, aus diffusen Streifen, die man nicht ohne weiteres als Kanten ansprechen kann und die sich selbst mit einem großen 6 m-Gitter nicht in Linien auflösen lassen. Dagegen zeigen die stärksten nach Violett zu gelegenen

Tabelle 1. Chromylchlorid.

n		λ	ν	Beob. ber.	λ_1 Käbitz
A_1	1	5536,2	18 063	0	
	2	5538,0			
		5540,0			
	2	5578,5	17 926	+ 1	
		5580,5			5581,8
		5582,0			
	3	5621,4	17 789	+ 2	
		5622,5			
		5624,2			
		5625,2			
	4	5665,5	17 651	+ 1	
		5667,1			
		5668,5			
	5	5710,0	17 513	0	
		5710,5			5710,3
		5711,4			
	6	5755,0	17 376	0	5755,0
		5756,5			
	7	5800,2	17 240	0	5800,2
		5801,5			5802,2
	8	5846,5	17 104	0	5846,5
		5847,8			
	9	5893,5	16 968	0	
A_2	1	5476,7	18 259	+ 1	
		5480,1			
	2	5518,4	18 121	+ 1	
		5520,0			
	3	5561,0	17 982	0	5560,1
	4	5603,5	17 846	+ 1	
	5	5647,5	17 707	− 1	5648,4
	6	5691,1	17 571	0	5692,2
		5693,0			
	7	5735,5	17 435	0	
	8	5780,8	17 299	0	5781,4
	9	5826,4	17 163	0	5827,5
	10	5873,0	17 027	− 1	5873,1
	11	5920,3	16 891	+ 2	
	12	5968,0	16 756	− 2	
B_1	1	5428,7	18 421	+ 2	
	2	5470,7	18 279	− 1	
	3	5511,3	18 145	+ 4	
	4	5553,5	18 006	+ 3	
	5	5596,5	17 860	− 5	
	6	5640,1	17 730	− 1	5640,3
	7	5683,7	17 594	− 1	5683,8
	8	5728,0	17 485	+ 1	5728,2
	9	5773,0	17 322	+ 3	5773,1
	10	5818,5	17 187	0	5819,3
	11	5864,4	17 054	− 1	5865,9
	12	5910,8	16 918	− 3	
B_2	3	5448,7	18 353	− 2	
	4	5489,5	18 217	0	
	5	5531,0	18 007	− 2	
	6	5572,5	17 945	+ 3	5574,4
	7	5615,0	17 806	0	5615,8
	8	5657,8	17 675	− 4	5658,3
	9	5702,4	17 536	0	5702,0
	10	5747,0	17 400	− 1	5746,6
	11	5791,5	17 267	0	5791,8
	12	5836,0	17 135	− 1	5837,1
	13	5881,3	17 003		
C	1	5592,4	17 886	− 2	5591,0
	2	5632,0	17 756	+ 1	5633,0
	3	5674,9	17 621	+ 3	5675,8
	4	5719,8	17 483	− 1	5719,5
	5	5764,3	17 348	− 1	5764,0
	6	5809,2	17 214	+ 1	
	7	5854,8	17 080	+ 2	5855,3
	8	5903,0	16 941	− 2	
	9	5950,0	16 807	0	

Streifen bei der angewandten Dispersion Feinstruktur, indem sie in eine Anzahl — bis zu 5 — ebenfalls unscharfer Komponenten zerfallen, deren Intensität und gegenseitiger Abstand nach Rot hin abnimmt. Die Absorption beginnt im Rot und geht nach Violett in kontinuierliche Absorption über. Sie beginnt etwa bei der Eisenlinie 5324.

Es gelang, die schon von Käbitz gefundenen fünf Serien um einige Hundert Ångström-Einheiten nach kürzeren und längeren Wellen zu verfolgen. Tabelle 1 gibt die gemessenen Wellenlängen, für die eingeordneten auch die Schwingungszahlen und zum Vergleich die Käbitzschen Messungen.

Aus den auftretenden Differenzen ließen sich die Serienformeln aufstellen. Diese sind vom Deslandresschen Typus und haben folgende Konstanten:

$$\left.\begin{aligned} A_1 : \nu &= 18\,201{,}4 \\ A_2 : \nu &= 18\,396{,}4 \end{aligned}\right\} - 138{,}5\,n + 0{,}166\,n^2,$$

$$\left.\begin{aligned} B_1 : \nu &= 18\,558{,}9 \\ B_2 : \nu &= 18\,772{,}6 \end{aligned}\right\} - 140{,}2\,n + 0{,}306\,n^2,$$

$$C : \nu = 18\,025{,}8 \quad - 135{,}4\,n.$$

Es lassen sich also je zwei Serien mit gleichen Konstanten zusammenfassen. Deutet man die Streifen als Bandkanten, so handelt es sich um je zwei Serien, die einen Zustand gemeinsam haben. Die fünfte Serie weist keine Beziehungen zu den anderen auf und hat ein verschwindendes quadratisches Glied. Die Laufzahlen selbst sind unbestimmt, da keine Anhaltspunkte für ihre Festlegung vorhanden sind. Daher wurde dies Spektrum zunächst nicht weiter verfolgt, weil es im Augenblick noch an Gesichtspunkten zur Bearbeitung derartig komplizierter Bandenspektra fehlt.

II. Kupferhalogenide.

Die Dämpfe der Kupferhalogenide liefern ganz besonders ausgeprägte Absorptionsspektren. Es schien daher lohnend, nach dieser einfachen und hinsichtlich der Bedingungen übersichtlichen Methode die ganze Gruppe Cu F, Cu Cl, Cu Br, Cu J einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen, die besonderes Interesse bietet im Hinblick auf den Vergleich der Spektra analog gebauter heteropolarer zweiatomiger Moleküle.

1. Die Bandenspektren der Kupferhalogenide sind früher häufiger in Emission untersucht worden. Die Literatur bis etwa 1924 findet

man im Handbuch von Kayser und Konen, Band V und VII, zusammengestellt. Einen Vergleich mit den Messungen früherer Autoren gebe ich am Schluß. Seitdem sind die Spektren verschiedentlich von Mulliken[1]) zur Prüfung des Isotopieeffekts bei Bandenspektren herangezogen worden. Mulliken hat die Banden bei Anregung mit aktivem Stickstoff in Emission photographiert und für CuJ die Kanten eingeordnet. Den Isotopieeffekt verfolgt er bei CuJ quantitativ, bei CuCl und CuBr weist er auf sein Vorhandensein hin.

2. Wesentlich für Absorptionsuntersuchungen ist eine gute kontinuierliche Lichtquelle. Der früher benutzte Kohlebogen ist nie frei von diskontinuierlicher Emission; besonders die Cyanbanden wirken bei der Ausmessung der Absorption störend. Statt dessen benutzte ich eine Wolframpunktlampe, deren Glühtemperatur zwar nicht so hoch ist wie die der positiven Kohle. Dafür ist das kontinuierliche Spektrum, wenigstens in der Mitte des Spektrums[2]), gänzlich linienfrei. Dazu kommt die Annehmlichkeit, daß die Lampe ganz ohne Bedienung brennt. — Das auch hier benutzte Gitter von 3,5 m Krümmungsradius ist für die Aufnahme von Cu-Halogenidbanden besonders geeignet. Bei kleinerer Dispersion geht die Isotopieaufspaltung verloren, während bei großer Dispersion die Meßbarkeit der Kanten durch die beginnende Auflösung in Rotationslinien stark erschwert wird.

Einen Teil des Gitters, der anscheinend bei der Herstellung mit veränderter Diamantstellung geritzt worden ist, mußte ich abblenden, da er Verdoppelung aller Linien bewirkt. Der Spalt muß bei Absorptionsaufnahmen sehr eng genommen werden, da bei zu breitem Spalt schmale Absorptionsgebiete verlorengehen. Infolgedessen betrug die Belichtungszeit $^1/_2$ Stunde im Blauen, $^3/_4$ Stunden im Grünen; dann erhielt ich auf panchromatischen Ilford-Platten gut durchexponierte Aufnahmen.

Verwandt wurden teils Cupri- teils Cuprosalze. Ein Unterschied in der Absorption war nicht festzustellen. Es hat große Wahrscheinlichkeit, daß bei allen Spektren das zweiatomige Molekül der Träger ist[3]). Verunreinigungen traten nicht auf, außer beim CuF, wo die stärksten Kanten des CuCl erschienen. Die Reinheit der Spektren ist ebenfalls ein Vorteil der Absorptionsmethode. Oxydspektren, Atomlinien und kontinuierlicher Untergrund, die in Emission vielfach störend auftreten,

---

[1]) R. S. Mulliken, Nature, April 1924. Phys. Rev. (2) **23**, 767, 1924; **25**, 119, 1925; **26**, 224, 1925.

[2]) Der Astigmatismus des Gitters ist relativ klein.

[3]) Vgl. R. Mulliken, Phys. Rev. (2) **26**, 224, 1925.

fehlen vollkommen. Die Substanzen wurden teils im Vakuum, teils unter Atmosphärendruck verdampft. CuJ ließ sich nur im Vakuum verdampfen. Bei Luftzutritt erscheinen sofort die J_2-Banden neben den CuJ-Banden infolge teilweiser Zersetzung. Auch die Br_2-Banden erschienen schwach bei Luftzutritt, ohne allerdings zu stören.

Für die Absorption im Vakuum fand ein Quarzrohr von 15 cm Länge Verwendung, das durch Schliff mit der Pumpe verbunden war. Eine Heizwicklung von Cekasdraht gestattete Erwärmung bis auf etwa 1200°. Als Wärmeschutz diente zunächst ein Porzellanrohr, das seinerseits in Diathermitstein gebettet war. Dies Material erwies sich als gut bearbeitbares Wärmeisolationsmittel. Neben Quarzröhren wurden offene Porzellanrohre verwendet.

Bei den mit Cekaswicklungen erreichbaren Temperaturen waren die im Grünen gelegenen Systeme von CuCl und CuBr noch schwach oder gar nicht vorhanden und die Absorption von CuF kaum angedeutet. Daher wurde zur Erreichung höherer Temperaturen eine u. a. schon von King[1]) angegebene Methode benutzt, bei der das Absorptionsrohr aus Kohle besteht und als Elektrode für einen Gleichstrombogen ausgebildet ist. Auf diese Weise gelang es, die fraglichen Systeme in voller Entwicklung zu erhalten.

Zur Ausmessung der Platten wurden Eisenlinien benutzt. Der Charakter der Absorptionsbanden bedingt hierbei gewisse Schwierigkeiten der Einstellung.

Zum Vergleich weise ich auf die von Mulliken in Emission gemessenen CuJ-Banden hin. Mulliken hat den Vorteil, daß er bei niedrigen Temperaturen im Vakuum arbeitet. Infolgedessen erhält er sehr scharfe kurz entwickelte Kanten, die sich wenig überdecken. Obwohl er mit geringerer Dispersion arbeitet, zumal im Grünen (er verwendet einen Prismenspektrographen), ist seine Meßgenauigkeit von meiner nicht wesentlich verschieden.

Es ergibt sich nun, daß Mulliken im Mittel sämtliche Wellenlängen um etwa 0,25 Å.-E. größer angibt als ich. Einen ähnlichen Unterschied findet Mulliken[2]) zwischen seinen Messungen und den von Jevons an den BO-Banden und erklärt ihn damit, daß er auf die intensivste Stelle der Kante einstellt. Ich und wohl auch Jevons haben

[1]) A. S. King, Ann. d. Phys. (4) **16**, 360, 1905. Siehe auch v. Angerer u. Joos, ebenda **74**, 743, 1924.

[2]) R. Mulliken, Phys. Rev. (4) **25**, 259, 1925.

auf den äußersten Rand der Kante eingestellt, ein Verfahren, das bei Absorption angebracht erscheint.

3. Es gelang, sämtliche gemessenen Kanten bedeutenderer Intensität und fast alle schwachen in Systeme einzuordnen. Was sich nicht in Systeme einordnen ließ, muß entweder durch Rotationslinien vorgetäuscht sein, oder, wie es in Gebieten schwacher Absorption leicht möglich ist, irgend eine bei der Messung als Absorption angesprochene Aufhellung in der Schwärzung sein, der keine Realität zukommt [1]).

In den Tabellen 2 bis 16 gebe ich die erhaltenen Resultate gleich in eingeordneter Form. Die Intensitätsangaben beruhen auf Schätzung.

Tabelle 2. CuF. *A*-Banden.

n' n''	J	λ	ν, Cu 63 F	Beob. ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 65 F	Bemerkungen
0 0	3	5694,26	17 556,7	0	—	—	—	
1 1	3	5685,72	17 583,1	0	—	—	—	
2 2	2	5677,23	17 609,4	0	—	—	—	
3 3	1	5668,75	17 635,7	0	—	—	—	
4 4	1	5660,37	17 662,0	0	—	—	—	
5 5	1	5652,20	17 687,3	− 1	—	—	—	
6 6	1	5643,72	17 713,9	− 1	—	—	—	

Tabelle 3. CuF. *B*-Banden.

n' n''	J	λ	ν, Cu 63 F	Beob. ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 65 F	Bemerkungen
1 0	2	4901,35	20 396,9	+ 0	− 1,7	− 1,8	20 395,1	+ C 66
2 1	1+	4895,16	20 422,7	− 1	− 1,9	− 2,0	20 420,7	
3 2	1+	4888,50	20 451,0	+ 1	− 2,1	− 2,9	20 448,1	
4 3	1	4881,99	20 477,7	− 0	− 2,5	− 2,5	20 475,2	
5 4	0	4875,72	20 504,1	− 1	− 2,6	− 2,5	20 401,6	
6 5	00	4869,57	20 530,0	− 1	− 2,8	—		
0 0	4	5061,15	19 752,9	0	—	—	—	
1 1	3	5052,26	19 787,6	+ 0	− 0,3	—	—	
2 2	2	5043,49	19 822,0	+ 0	− 0,3	—	—	
3 3	1+	5034,75	19 856,4	+ 1	− 0,4	—	—	
4 4	1	5026,21	19 890,2	− 0	− 0,6	—	—	
5 5	0+	5017,75	19 923,7	− 1	− 0,6	—	—	
6 6	0	5009,29	19 957,4	− 0	− 0,6	—	—	

[1]) In den drei Spektren CuF, CuCl, CuBr treten manche Kanten der 0 0-Gruppen, die keinen Isotopieeffekt meßbarer Größe besitzen, doppelt auf. Es sind dies: CuF: A 00 — A 33; CuCl: B 00 — B 33, D 00 — D 22; CuBr: A 00, B 00. Die Größe dieser Aufspaltung wächst von CuBr bis CuF (— 2 bis + 14 r). Es können das getrennte Umklappstellen der Linienserien der Rotation sein.

Tabelle 4. CuF. *C*-Banden.

n' n''	J	λ	ν, Cu 63 F	Beob. ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 65 F	Bemerkungen
10	1−	4781,86	20 906,5	− 0	− 2,4	—	—	
21	0+	4778,71	20 920,3	0	− 2,4	− 4,8	20 915,5	
32	0	4775,73	20 933,4	+ 0	− 2,3	− 2,2	20 931,2	
43	1	4773,23	20 944,3	− 2	− 2,3	− 2,6	20 941,7	
54	0+	4769,86	20 959,1	0	− 2,3	− 2,6	20 956,5	
65	0−	4767,20	20 970,8	+ 1	− 2,2	− 3,0	20 967,8	
76	0−	4764,31	20 983,5	+ 3	—	—	—	Von hier ab ist die Intensität der verschobenen Kanten zu schwach für Messungen
87	00	4762,37	20 992,1	− 0	—	—	—	
98	0−	4760,36	21 001,0	− 1	—	—	—	
10 9	0−	4757,74	21 012,5	+ 1	—	—	—	
11 10	00	4756,08	21 019,9	− 1	—	—	—	
12 11	—	—	—	—	—	—	—	
13 12	00	4751,96	21 038,0	0	—	—	—	
14 13	00	4749,91	21 047,2	+ 1	—	—	—	
15 14	000	4748,50	21 053,4	+ 0	—	—	—	
00	5	4932,03	20 270,0	0	—	—	—	
11	3	4926,78	20 291,6	− 0	—	—	—	
22	3	4921,50	20 313,4	0	—	—	—	
33	2	4916,40	20 334,4	+ 0	—	—	—	
44	2	4911,40	20 355,1	+ 0	—	—	—	
55	1	4906,41	20 375,8	+ 1	—	—	—	
66	2	4901,35	20 396,9*	+ 1	—	—	—	* + B 10 (I)
77	0	4897,08	20 414,6	+ 1	—	—	—	
88	0	4892,60	20 433,3	− 0	—	—	—	
99	0	4888,50	20 450,5	+ 0	—	—	—	
10 10	00	4884,24	20 468,3	+ 0	—	—	—	
11 11	0−	4880,22	20 485,2	0	—	—	—	
12 12	00	4876,32	20 501,6	+ 0	—	—	—	
0 1	0	5086,41	19 654,8	− 0	—	—	—	
1 2	0−	5078,60	19 685,0	− 0	—	—	—	
2 3	0	5071,02	19 714,4	0	—	—	—	
3 4	00	5063,66	19 743,1	− 0	—	—	—	
4 5	00	5056,81	19 769,8	− 1	—	—	—	
5 6	00	5050,21	19 795,6	− 4	—	—	—	

Tabelle 5. CuCl. *A*-Banden. (Cu 63 Cl 35.)

n' n''	J	λ	ν, Cu 63 F	Beob. ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 65 F	Bemerkungen
1 1	00	5152,25	19 403,6	− 0	—	—	—	Das System ist zu schwach für Isotopiemessungen
2 0	00	5155,30	19 392,1	0	—	—	—	
0 0	1	5262,33	18 997,7	0	—	—	—	
1 1	00	5264,50	18 989,9	0	—	—	—	
0 1	00	5379,54	18 583,8	− 0	—	—	—	
1 2	00	5380,37	18 580,9	+ 1	—	—	—	
0 2	0	5506	18 173	− 1	—	—	—	

Tabelle 6. CuCl, *B*-Banden.

n' n''	J	λ	ν	Beob. −ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν Cu 65 Cl 35	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 63 Cl 37	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 65 Cl 37	Bemerkungen
5 2	0	4626,34	21 609,3	− 0	−6,0	−5,8	21 603,5	−19,2	−18,5	21 590,8	−25,3	−22,1	21 587,2	
6 3	00	4631,45	21 585,5	+ 2	−5,8	−4,1	21 581,4	−18,6	−18,8	21 566,7	−27,5	—	—	
7 4	00	4636,91	21 560,1	+ 3	−5,5	—	—	−17,8	−17,5	21 542,6	−23,6	—	—	
2 0	00	4699,71	21 270,8	+ 0	−4,3	−2,0	21 268,8	−13,7	−13,0	21 257,8	−18,2	−20,5	21 250,3	
3 1	0	4704,88	21 248,6	+ 0	−4,2	−2,9	21 245,7	−13,2	−13,2	21 235,4	−17,5	−21,4	21 227,2	
4 2	0−	4710,48	21 223,3	− 2	−4,1	—	—	−12,8	—	—	−16,8	−13,4	21 209,9	
5 3	00+	4714,97	21 203,9	+ 1	−3,8	−4,0	21 299,9	−12,2	—	—	−16,1	—	—	
6 4	00	4719,75	21 181,7	+ 2	−3,6	—	—	−11,7	−12,9	21 168,8	−15,4	—	—	
7 5	00	4725,90	21 154,1	− 3	−3,4	—	—	−11,0	—	—	−14,7	—	—	
1 0	2	4788,54	20 877,4	+ 0	−2,3	−2,6	—	− 7,0	− 6,8	20 870,6	− 9,5	− 9,6	20 867,8	
2 1	1	4792,95	20 858,2	+ 1	−2,1	−2,6	20 855,6	− 6,5	− 6,6	20 832,2	− 8,7	−12,3	20 845,9	
3 2	1	4797,39	20 838,8	+ 1	−1,9	—	—	− 6,1	—	—	− 8,1	− 9,1	20 819,7	
4 3	00	4801,24	20 822,1	+ 03	−1,9	—	—	− 5,8	—	—	− 7,6	—	—	
0 0	5	4881,54	20 479,7	0	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
1 1	3	4885,37	20 463,6	+ 0	+0,1	—	—	+ 0,2	—	—	+ 0,4	—	—	
2 2	0+	4889,21	20 447,5	+ 0	+0,2	—	—	+ 0,6	—	—	+ 0,7	—	—	
3 3	00	4894,11	20 427,0	− 4	+0,3	—	—	+ 0,9	—	—	+ 1,1	—	—	
0 1	1	4982,22	20 065,8	+ 0	+2,2	+2,4	20 068,2	+ 7,2	+ 7,1	20 072,9	+ 9,5	+11,4	20 077,2	
1 2	0+	4985,40	20 053,0	− 0	+2,2	+2,4	20 055,4	+ 7,3	+ 8,0	20 061,0	+ 9,7	+11,4	20 064,4	
2 3	0+	4988,67	20 039,8	− 1	+2,4	+1.7	20 041,5	+ 7,6	+ 8,3	20 048,1	+ 9,9	—	—	
3 4	00	4991,85	20 027,1	− 1	+2,4	+3,6	20 030,7	+ 7,8	+ 8,3	20 035,4	+10,2	—	—	
4 5	00	4995,19	20 013,7	− 1	+2,5	+3,5	20 017,2	+ 7,9	+ 8,8	20 022,5	+10,4	—	—	
5 6	000	4998,26	20 001,4	− 1	+2,6	—	—	+ 8,1	+ 6,6	20 008,0	+10,7	—	—	
0 2	00	5086,09	19 656,0	0	+4,5	—	19 650,7	+14,3	—	—	+18,9	—	—	
1 3	00+	5088,59	19 646,4	− 0	+4,5	+4,9	19 641,0	+14,3	—	—	+19,0	—	—	
2 4	00	5091,23	19 636,1	− 1	+4,6	+4,0	19 630,5	+14,5	+13,9	19 650,0	+19,0	+19,9	19 656,0*	* +02 (I)
3 5	00−	5093,73	19 626,5	− 1	+4,6	+5,7	19 622,3	+14,6	+14,5	19 641,0*	+19,1	+19,9	19 646,4**	* +24 (II) ** +13 (I)
4 6	00	5096,29	19 616,6	− 2	+4,6	+5,7	—	+14,6	+15,0	19 631,6	+19,2	+19,5	19 636,1*	* +24 (I)
5 7	00	5098,97	19 606,8	− 3	+4,6	—	—	+14,6	+16,0	19 622,3*	+19,2	+20,2	19 626,5	* +46 (II)
6 8	000	5101,89	19 595,1	− 4	+4,7	—	—	+14,6	—	—	+19,3	—	—	
7 9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

Tabelle 7. CuCl, *C*-Banden.

$n'n''$	J	λ	ν, Cu63Cl35	Beob. −ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu65Cl35	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu63Cl37	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu65Cl37	Bemerkungen
2 0	0	4668,49	21 414,2	− 0	−4,3	−4,2	21 410,0	−13,7	−12,8	21 401,4	−18,1	−20,5	21 393,7	
3 1	0+	4673,79	21 389,9	+ 0	−4,1	−3,7	21 386,2	−13,2	−13,6	21 376,3	−16,5	−20,6	21 369,3	
4 2	0+	4679,16	21 365,4	+ 1	−4,0	−4,8	21 360,6	−12,5	−12,8	21 352,6	−16,3	−17,7	21 347,7	
5 3	0	4684,40	21 341,5	+ 1	−3,8	−4,3	21 337,2	−12,0	−12,0	21 329,5	−15,8	−16,2	21 325,3	
6 4	00	4689,74	21 317,2	+ 2	−3,6	—	—	−11,5	−12,0	21 305,2	−15,1	—	—	
7 5	00	4695,03	21 293,2	+ 3	−3,4	—	—	−10,9	—	—	−14,4	—	—	
1 0	2+	4755,67	21 021,7	− 0	−2,2	−1,9	21 019,8	− 6,9	− 6,8	21 014.9	− 9,1	− 9,0	21 012,7	
2 1	2	4760,59	21 000,0	− 0	−2,0	−1,6	20 998,4	− 6,5	− 6,1	20 993,9	− 8,6	− 8,2	20 991,8	
3 2	2−	4765,31	20 979,2	+ 0	−1,9	−1,8	20 977,4	− 6,0	− 5,4	20 973,8	− 8,0	—	—	
4 3	1	4770,07	20 958,2	+ 1	−1,8	—	—	− 5,5	− 4,6	20 953,6	− 7,3	—	—	
5 4	0+	4774,84	20 937,3	+ 1	−1,6	—	—	− 5,1	− 4,7	20 932,6	− 6,5	− 6,9	20 930,9	
6 5	0−	4779,62	20 916,3	+ 2	−1,5	—	—	− 4,7	− 7,3	20 909,0	− 6,2	—	—	
7 6	00	4784,40	20 895,4	+ 2	−1,3	—	—	− 4,2	—	—	− 5,6	—	—	
8 7	00	4789,98	20 871,1	− 1	−1,1	—	—	− 3,8	—	—	− 5,0	—	—	
9 8	00+	4794,35	20 852,0	+ 2	−1,1	—	—	− 3,5	—	—	− 4,5	—	—	
10 9	000	4799,71	20 828,8	0	−0,9	—	—	− 3,0	—	—	− 4,0	—	—	
0 0	5	4846,93	20 626,0	0	0	—	—	0	0	—	0	—	—	
1 1	3	4851,19	20 607,8	− 0	+0,1	—	—	+ 0,3	—	—	+ 0,4	—	—	
2 2	2	4855,44	20 589,7	− 0	+0,2	—	—	+ 0,7	—	—	+ 0,8	—	—	
3 3	0	4859,68	20 571,7	0	+0,3	—	—	+ 1,0	—	—	+ 1,3	—	—	
0 1	1	4946,12	20 212,2	+ 0	+2,3	+2,2	20 214,4	+ 7,2	+ 7,1	20 219,3	+ 9,6	+ 9,5	20 221,7	
1 2	2	4949,81	20 197,2	− 0	+2,4	+2,4	20 199,6	+ 7,5	+ 7,3	20 204,5	+ 9,8	+10,3	20 207,5	
2 3	1+	4953,52	20 182,1	− 0	+2,4	+2,4	20 184,5	+ 7,7	+ 7,8	20 189,9	+10,1	+10,0	20 192,1	
3 4	1+	4957,05	20 167,7	0	+2,5	+2,7	20 170,4	+ 7,9	+ 7,3	20 175,0	+10,4	+ 9,8	20 177,5	

n' n''	J	λ	ν, $Cu^{63}Cl^{35}$	Beob. —ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, $Cu^{65}Cl^{35}$	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, $Cu^{63}Cl^{37}$	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, $Cu^{65}Cl^{37}$	Bemerkungen
4 5	0+	4960,67	20 153,0	+ 0	+2,5	+2,3	20 155,3	+ 8,1	+ 8,3	20 161,3	+10,7	—	—	
5 6	0	4964,28	20 138,3	+ 0	+2,6	+2,5	20 140,8	+ 8,3	+ 6,8	20 145,1	+11,0	+ 9,8	20 148,1	
6 7	0	4968,00	20 123,2	0	+2,7	+3,5	20 126,7	+ 8,4	—	20 131,5	+11,2	—	—	
7 8	00	4971,63	20 108,5	+ 0	+2,8	—	—	+ 8,7	—	—	+11,5	—	—	
8 9	00	4976,25	20 098,9	+ 5	+2,9	—	—	+ 8,9	—	—	+11.8	—	—	
9 10	00	4979,16	20 078,6	0	+2,9	—	—	+ 9,0	—	—	+12,0	—	—	
0 2	00+	5048,49	19 802,4	+ 1	+4,5	+6,7	—	+14,4	—	—	+18,9	+18,7	19 821,1	
1 3	0	5051,54	19 790,4	+ 0	+4,5	+6,7	19 797,1	+14,5	+13,8	19 804,2	+19,1	—	—	
2 4	0	5054,53	19 778,7	+ 0	+4,6	+4,5	19 783,2	+14,6	+14,1	19 792,8	+19,2	+19,5	19 798,2	
3 5	0+	5057,43	19 767,4	− 0	+4,6	+4,6	19 772,0	+14,6	—	—	+19,3	—	—	
4 6	1−	5060,45	19 755,6	+ 0	+4,6	+4,4	19 760,0	+14,8	—	—	+19,5	—	—	
5 7	0+	5063,42	19 744,0	+ 0	+4,7	+4,5	19 748,5	+14,8	+14,6	19 758,6	+19,6	+19,8	19 763,8	
6 8	00	5066,36	19 732,6	+ 0	+4,7	+4,3	19 736,9	+14,8	—	—	+19,7	—	—	
7 9	0	5069,34	19 721,0	+ 0	+4,8	+4,4	19 725,4	+15,0	—	—	+19,8	+19,2	19 740,2	
8 10	0−	5072,42	19 709,0	− 0	+4,8	+5,0	19 714,0	+15,1	+16,4	19 725,4	+20,0	+20,0	19 729,0	
9 11	000	5075,44	19 697,3	− 0	+4,8	+5,2	19 702,5	+15,1	+16,3	19 713,6	+20,0	—	—	
10 12	000	5078,49	19 685,4	− 1	+4,9	+3,6	19 689,5	+15,4	—	—	+20,3	—	—	
11 13	00−	5081,75	19 672,8	− 2	+4,9	+5,3	19 678,1	+15,4	+16,7	19 689,5*	+20,3	+24,0	19 696,8	* +10,12 (II)
12 14	000−	5085,14	19 659,7	− 3	+4,9	+3,4	19 663,1	+15,5	+12,5	19 672,2	+20,4	+17,3	19 677,0	
0 3	00	5155,20	19 392,5	− 2	+6,7	—	—	+20,4	—	—	+28,2	+28,2	19 420,7	
1 4	—	[5155,90]	19 389,9	+ 4	+6,7	+2,6	19 392,5	+20,6	+16,9	19 406,8	+28,2	—	—	
2 5	00	5158,77	15 379,1	+ 1	+6,7	—	—	+21,3	+24,7	19 403,8	+28,1	+27,7	19 406,8*	* + 14 (III)
3 6	00	5161,02	19 370,6	+ 1	+6,7	+8,5	19 379,1	+21,3	+19,3	19 389,9*	+28,1	—	—	* + 14 (I)
4 7	000	5163,11	19 362,8	+ 2	+6,7	+7,8	19 370,6	+21,3	+19,5	19 382,3	+28,1	+27,1	19 389,9*	* + 36 (III)
5 8	000	5164,94	19 355,9	+ 3	+6,7	+2,9	19 358,8	+21,5	—	—	+28,1	+27,4	19 382,3*	* + 47 (III)

Tabelle 8. CuCl, D-Banden.

$n'n''$	J	λ	ν, Cu63 Cl35	Beob. –ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu65 Cl35	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu65 Cl35	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu65 Cl37	Bemerkungen
3 0	00	4143,35	24 128,3	+ 4	– 6,3	– 9,3	24 119,0	– 20,1	—	—	– 26,5	—	—	
4 1	0	4149,73	24 091,2	+ 0	– 6,0	—	—	– 19,3	– 16,2	24 075,0	– 25,5	– 25,8	24 066,4	
5 2	1 –	4155,52	24 057,6	– 1	– 6,0	– 6,6	24 051,0	– 18,3	– 11,1	24 046,5	– 24,4	—	—	
6 3	0	4161,51	24 023,0	– 0	– 6,0	– 5,5	24 017,5	– 18,1	– 17,3	24 005,7	– 23,9	—	—	
7 4	0	6167,58	23 988,0	– 0	– 5,2	– 5,8	23 982,2	– 16,9	—	—	– 22,3	—	—	
2 0	1 +	4210,93	23 741,0	– 0	– 4,3	– 4,5	23 736,5	– 13,7	—	—	– 17,9	—	—	
3 1	3	4216,31	23 710,8	+ 0	– 4,0	– 3,2	23 707,6	– 12,9	– 13,0	23 697,8	– 17,0	– 19,1	23 691,7	
4 2	2 +	4221,69	23 680,5	0	– 3,8	– 3,0	23 677,5	– 12,0	– 12,6	23 667,9	– 16,1	– 15,3	23 665,2	
5 3	2	4227,16	23 649,9	0	– 3,8	– 3,3	23 646,6	– 11,5	– 11,6	23 638,3	– 15,2	– 13,3	23 636,6	
6 4	1	4232,65	23 619,2	– 0	– 3,7	– 3,9	23 615,3	– 11,3	– 10,0	23 608,2	– 13,8	—	—	
7 5	00	4238,34	23 587,5	– 0	– 3,1	—	—	– 10,2	—	—	– 13,4	—	—	
1 0	4	4280,90	23 353,0	0	– 2,1	– 2,2	23 350,8	– 6,9	– 6,6	23 346,4	– 9,0	– 9,2	23 343,8	
2 1	3	4285,73	23 326,7	– 0	– 2,0	– 2,3	23 324,4	– 6,5	– 6,7	23 320,0	– 8,4	– 10,7	23 316,0	
3 2	2	4290,68	23 299,8	– 0	– 1,8	—	—	– 5,6	– 5,2	23 294,6	– 7,6	—	—	
4 3	1 –	4295,71	23 272,5	– 1	– 1,6	—	—	– 5,2	—	—	– 6,9	—	—	
5 4	0	4300,22	23 248,1	+ 2	– 1,6	—	—	– 4,6	– 3,9	23 244,2	– 5,1	—	—	
6 5	0	4306,25	23 215,5	– 3	– 1,5	—	—	– 4,6	—	—	– 4,9	—	—	
0 0	6	4353,86	22 961,7	0	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
1 1	2	4358,12	22 939,2	+ 0	+ 0,2	—	—	+ 0,3	—	—	+ 0,5	—	—	
2 2	1	4363,14	22 912,8	– 4	+ 0,2	—	—	+ 0,8	—	—	+ 1,0	—	—	
3 3	0	4367,33	22 891,0	– 2	+ 0,4	—	—	+ 0,8	—	—	+ 1,6	—	—	
4 4	0	4370,90	22 872,2	+ 1	+ 0,6	—	—	+ 1,7	—	—	+ 2,7	—	—	
0 1	3	4433,76	22 547,9	+ 0	+ 2,3	+ 2,3	22 550,2	+ 7,2	+ 7,3	22 555,2	+ 9,5	—	—	
1 2	1 +	4437,61	22 528,4	– 0	+ 2,4	+ 2,1	22 530,5	+ 7,6	+ 7,5	22 536,1	+ 9,9	+ 9,6	22 538,0	
2 3	1	4441,51	22 508,6	– 1	+ 2,4	+ 2,6	22 511,2	+ 7,6	+ 7,8	22 516,4	+ 10,2	+ 12,0	22 520,6	
3 4	1	4445,57	22 488,0	– 1	+ 2,6	+ 2,4	22 490,4	+ 8,1	+ 8,1	22 596,1	+ 10,7	+ 10,7	22 498,7	
4 5	00	4449,58	22 467,7	– 1	+ 2,7	—	—	+ 8,4	+ 8,3	22 576,0	+ 11,1	—	—	
5 6	00	4453,88	22 446,1	– 2	+ 2,8	—	—	+ 8,6	—	—	+ 11,4	—	—	
0 2	00	4515,94	22 137,6	+ 0	+ 4,4	—	—	+ 14,5	—	—	+ 18,9	—	—	
1 3	0	4519,40	22 120,6	– 1	+ 4,6	+ 4,8	22 125,4	+ 14,5	+ 17,0	22 137,6	+ 19,1	—	—	
2 4	1	4522,73	22 104,4	– 1	+ 4,6	+ 3,9	22 108,3	+ 14,5	+ 16,2	22 120,6*	+ 20,0	+ 21,0	22 125,4**	* + 13 (I) ** + 13 (II)
3 5	1	4526,32	22 086,8	– 2	+ 4,8	+ 5,0	22 091,8	+ 14,8	+ 17,6	22 104,4*	+ 20,3	+ 21,5	22 108,3**	* + 24 (I) ** + 24 (II)
4 6	0	4529,89	22 069,4	– 2	+ 4,9	+ 4,7	22 074,1	+ 14,9	+ 17,4	22 186,8*	+ 21,4	+ 22,4	22,091,8**	* + 35 (I) ** + 35 (II)

Tabelle 9. CuCl, *E*-Banden.

$n'n''$	J	λ	ν, $Cu^{63}Cl^{35}$	Beob. − ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, $Cu^{65}Cl^{35}$	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, $Cu^{63}Cl^{37}$	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, $Cu^{65}Cl^{37}$	Bemerkungen
6 1	0	3996,65	25 013,9	− 3	−10,6	− 7,9	25 006,0	−33,1	−36,0	25 076,9	−43,6	−46,6	25 067,3	
7 2	0+	4000,80	24 988,0	+ 2	−10,1	−11,1	24 976,9	−32,1	−30,3	24 957,7	−42,3	—	—	
4 0	00+	4054,25	24 658,5	+ 0	− 8,6	− 9,1	24 649,4	−27,3	−25,8	24 632,7	−36,0	−37,5	24 621,0	
5 1	1	4058,51	24 632,7*	+ 0	− 8,4	− 8,4	24 624,3	−26,6	−25,6	24 607,1	−35,1	−35,7	24 597,0	* + 40 (III)
6 2	0	4062,73	24 607,1	+ 2	− 8,2	−10,1	24 597,0*	−25,9	—	—	−34,1	−34,8	24 572,3	* + 51 (IV)
7 3	00+	4067,77	24 576,6	− 1	− 7,9	− 4,3	24 572,3*	−25,1	—	—	−33,0	—	—	* + 62 (IV)
8 4	0−	4071,53	24 546,0	− 2	− 7,6	− 7,0	24 539,0	−24,2	—	—	−31,9	—	—	
3 0	2	4119,90	24 265,6	− 1	− 6,5	− 5,1	24 250,5	−20,6	−18,0	24 247,6	−27,2	−25,9	24 239,7	
4 1	2+	4123,49	24 244,5	− 0	− 6,4	− 6,3	24 238,2	−20,1	−19,7	24 224,8	−26,5	−26,5	24 218,0	
5 2	2+	4127,32	24 222,0	+ 1	− 6,1	− 5,8	24 216,2	−19,4	−19,5	24 202,5	−25,6	−28,9	24 193,1	
6 3	2	4131,22	24 199,1	+ 2	− 6,0	− 6,0	24 193,1*	−18,9	−18,4	24 180,7	−24,8	−23,0	24 176,1	* + 52 (IV)
7 4	1+	4136,17	24 170,1	− 1	− 5,6	− 7,7	24 162,4	−18,1	−16,5	24 153,6	−23,8	−21,7	24 148,1	
8 5	00	4139,89	24 148,4*	+ 4	− 5,5	—	—	−17,3	−20,1	24 128,3	−22,8	—	—	* + 74 (IV)
2 0	3	4187,87	23 871,8	− 0	− 4,4	− 4,4	23 867,4	−13,9	−14,1	23 857,7	−18,4	−18,8	23 853,0	
3 1	3	4191,17	23 853,0*	− 0	− 4,3	− 4,3	23 848,7	−13,4	−13,7	23 839,3	−17,7	−17,1	23 835,6	* + 20 (IV)
4 2	3	4194,55	23 833,9	+ 0	− 4,1	− 4,2	23 829,7	−12,9	−13,6	23 820,3	−17,0	−19,5	23 814,1	
5 3	1	4198,11	23 813,6	+ 1	− 3,9	− 4,0	23 809,6	−12,4	−10,8	23 802,8	−16,3	—	—	
6 4	00	4201,44	23 794,7	+ 4	− 3,7	—	—	−11,9	—	—	−15,6	—	—	

$n'n''$	J	λ	ν, $Cu^{63}Cl^{35}$	Beob. − ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, $Cu^{65}Cl^{35}$	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, $Cu^{63}Cl^{37}$	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, $Cu^{65}Cl^{37}$	Bemerkungen
1 0	5	4258,96	23 473,3	− 0	−2,3	−2,5	23 470,8	− 7,1	− 7,0	23 466,3	− 9,3	− 9,8	23 463,5	
2 1	4	4261,70	23 458,2	− 0	−2,2	−2,7	23 455,5	− 6,7	− 5,6	23 452,6	− 8,9	− 8,9	23 449,3	
3 2	2	4264,70	23 441,7	− 1	−1,9	—	—	− 6,2	− 5,3	23 436,4	− 8,2	—	—	
0 0	7	4333,19	23 071,2	0	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
1 1	1	4335,48	23 059,0	− 1	+0,1	—	—	+ 0,1	—	—	+ 0,3	—	—	
2 2	—	—	—	—	+0,1	—	—	+ 0,4	—	—	+ 0,7	—	—	
3 3	0	4340,35	23 033,2	− 1	+0,2	—	—	+ 0,8	—	—	+ 1,1	—	—	
4 4	0+	4342,79	23 020,2	+ 1	+0,4	—	—	+ 1,1	—	—	+ 1,5	—	—	
5 5	0	4345,13	23 007,8	+ 4	+0,5	—	—	+ 1,5	—	—	+ 2,0	—	—	
0 1	3	4412,38	22 657,2	− 0	+2,2	+3,2	22 661,4	+ 7,2	+ 7,3	22 664,5	+ 9,5	+ 9,5	22 666,7	
1 2	2	4414,12	22 648,2	− 1	+2,2	−2,4	22 650,6	+ 7,3	+ 7,2	22 655,4	+ 9,7	—	—	
2 3	1	4415,91	22 639,1	+ 0	+2,3	—	—	+ 7,5	—	—	+ 9,9	—	—	
3 4	1	4417,71	22 629,8	+ 2	+2,5	+1,6	22 631,4	+ 7,8	+ 7,7	22 637,5	+10,3	+ 9,3	22 639,1*	* +23 (I)
0 2	1	4493,78	22 246,8	+ 0	+4,5	+4,5	22 251,3	+14,4	+14,4	22 261,2	+19,0	—	—	
1 3	0	4494,97	22 240,9	+ 1	+4,5	+3,9	22 244,8	+14,4	+14,8	22 255,7	+19,0	+20,3	22 261,2*	* +02 (III)
2 4	00+	4496,98	22 230,9	− 2	+4,6	+7,6	22 238,5	+14,5	+15,2	22 246,8*	+19,1	+20,4	22 251,3**	* +02 (I), ** +02 (II)
3 5	0−	4498,32	22 224,3	− 0	+4,6	+4,4	22 228,7	+14,7	+15,2	22 238,5*	+19,4	+20,5	22 244,8	* +24 (II)
4 6	00	4501,63	22 215,3	+ 0	+4,6	+3,1	22 218,4	+14,7	+14,0	22 228,7*	+19,5	+19,6	22 234,9	* +35 (II)
5 7	00	4502,35	22 204,4	0	+4,7	+3,6	22 208,0	+14,8	+14,0	22 218,4	+19,7	—	—	
0 13	00	4578,20	21 836,5	− 2	+6,7	—	—	+21,3	—	—	+28,3	—	—	
1 24	00	4578,96	21 832,9	− 1	+6,7	—	—	+21,3	—	—	+28,3	—	—	
2 5	000	4579,61	21 829,5	− 0	+6,7	—	—	+21,4	—	—	+28,3	—	—	

Tabelle 10. CuBr, *A*-Banden.

n' n''	J	λ	ν Cu 63 Br 79	Beob. — ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν Cu 63 Br 81	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν Cu 65 Br 79	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν Cu 65 Br 81
4 0	00 —	4616,93	21 653,4	— 0	— 6,5	—	—	— 10,0	— 10,6	21 642,8	— 16,4	—	—
5 1	00	4621,21	21 633,3	+ 5	— 6,3	—	—	— 9,8	—	—	— 16,0	—	—
6 2	00 +	4627,74	21 602,8	+ 1	— 6,2	—	—	— 9,6	—	—	— 15,5	—	—
7 3	00 —	4632,82	21 579,1	+ 4	— 6,1	—	—	— 9,3	—	—	— 15,0	—	—
8 4	00	4639,95	21 545,9	— 2	— 5,6	—	—	— 8,8	—	—	— 14,3	—	—
9 5	000	4645,91	21 518,3	— 2	— 5,4	—	—	— 8,4	—	—	— 13,8	—	—
3 0	00	4680,36	21 359,9	— 5	— 4,9	—	—	— 7,7	—	—	— 12,4	— 13,3	21 326,2
4 1	000	4684,83	21 339,5	— 2	— 4,8	—	—	— 7,3	— 5,8	21 333,7	— 12,0	— 10,2	21 306,8
5 2	00	4689,78	21 317,0	— 1	— 4,6	— 5,5	21 311,5	— 7,2	—	—	— 11,6	—	—
6 3	—	—	—	—	— 4,6	—	—	— 7,0	—	—	— 11,2	—	—
7 4	00	4700,10	21 270,2	+ 2	— 4,5	—	—	— 6,7	—	—	— 10,9	—	—
8 5	000	4707,41	21 237,2	— 5	— 4,5	—	—	— 6,2	—	—	— 10,1	—	—
9 6	00 —	4712,45	21 214,5	— 2	— 3,9	—	—	— 5,9	—	—	— 9,6	—	—
10 7	00	4717,67	21 191,0	+ 2	— 3,5	—	—	— 5,5	—	—	— 9,0	—	—
2 0	00	4743,51	21 076,6	+ 0	— 3,2	— 3,1	21 073,0	— 5,0	— 4,9	21 071,2	— 8,2	— 7,1	21 096,0
3 1	00 +	4748,61	21 052,9	— 1	— 3,2	— 2,9	21 050,0	— 5,0	— 3,9	21 049,0	— 7,0	— 5,9	21 047,0
4 2	00	4753,27	21 032,3	+ 1	— 3,1	— 4,2	21 028,1	— 4,7	— 7,5	21 024,8	— 7,6	— 8,7	21 023,6
5 6	0 —	4758,41	21 009,3	+ 1	— 2,9	— 1,9	21 007,4	— 4,6	— 5,8	21 003,5	— 7,3	— 6,4	21 002,9
6 4	00	4762,15	20 993,1	+ 2	— 2,9	—	—	— 4,4	—	—	— 7,0	—	—
7 5	00	4769,58	20 960,4	— 2	— 2,8	—	—	— 4,1	—	—	— 6,7	—	—
8 6	00 —	4775,06	20 936,3	— 2	— 2,3	—	—	— 3,7	—	—	— 5,9	—	—

$n'\,n''$	J	λ	ν Cu 63 Br 79	Beob. − ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν Cu 63 Br 81	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν Cu 65 Br 79	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν Cu 65 Br 81
1 0	0	4810,38	20 782,6	− 1	− 1,6	—	—	− 2,5	− 2,6	20 780,0	− 4,1	− 3,4	20 779,2
2 1	00	4814,77	20 763,6	+ 0	− 1,5	− 1,6	20 762,0	− 2,4	− 1,8	20 761,8	− 3,8	− 3,3	20 766,3
3 2	0	4819,67	20 742,5	− 1	− 1,5	− 2,2	20 740,3	− 2,3	—	—	− 3,6	− 3,5	20 739,0
4 3	00	4825,05	20 719,4	− 3	− 1,4	—	—	− 2,1	—	—	− 3,3	—	—
0 0	5	4879,27	20 489,2	0	0	—	—	0	—	—	0	—	—
1 1	1	4883,45	20 471,6	+ 0	+ 0,1	—	—	+ 0,2	—	—	+ 0,3	—	—
2 2	0	4888,45	20 450,7	− 3	+ 0,2	—	—	+ 0,3	—	—	+ 0,6	—	—
3 3	00	4892,60	20 433,3	− 1	+ 0,2	—	—	+ 0,5	—	—	+ 0,9	—	—
4 4	00 —	4897,52	20 412,8	− 3	+ 0,4	—	—	+ 0,6	—	—	+ 1,1	—	—
5 5	000	4901,25	20 397,3	+ 1	+ 0,4	—	—	+ 0,6	—	—	+ 1,1	—	—
6 6	00	4905,11	20 381,2	+ 5	+ 0,4	—	—	+ 0,7	—	—	+ 1,4	—	—
7 7	00	4911,10	20 356,4	+ 0	+ 0,4	—	—	+ 0,9	—	—	+ 1,7	—	—
0 1	1	4954,71	20 177,2	− 0	+ 1,7	+ 1,8	20 179,0	+ 2,7	+ 2,5	20 180,7	+ 4,4	+ 4,4	20 181,6
1 2	0	4958,72	20 160,9	− 0	+ 1,7	+ 1,6	20 162,7	+ 2,7	+ 2,3	20 163,2	+ 4,7	+ 4,4	20 165,3
2 3	0	4962,96	20 143,7	− 1	+ 1,8	+ 2,3	20 146,0	+ 2,8	+ 3,9	20 147,6	+ 4,9	+ 5,9	20 149,6
3 4	00	4966,84	20 127,9	+ 0	+ 1,9	+ 2,0	20 129,9	+ 2,8	—	—	+ 4,9	—	—
4 5	00	4970,42	20 113,4	+ 3	+ 1,9	—	—	+ 3,1	—	—	+ 5,1	—	—
0 2	0 +	5032,18	19 866,6	− 0	+ 3,4	+ 2,9	19 869,5	+ 5,3	+ 3,2	19 870,8	+ 8,8	+ 6,7	19 873,3
1 3	0	5035,82	19 852,2	− 0	+ 3,4	+ 3,5	19 855,7	+ 5,4	+ 5,1	19 857,3	+ 9,0	+ 7,6	19 859,8
2 4	0	5039,65	19 837,1	− 0	+ 3,4	+ 3,0	19 840,1	+ 5,4	+ 5,1	19 843,2	+ 9,1	+ 8,1	19 845,2
3 5	0 —	5043,72	19 821,1	− 1	+ 3,5	+ 3,6	19 824,7	+ 5,4	+ 6,8	19 827,9	+ 9,1	+ 9,8	19 830,9
4 6	00	5048,01	19 804,3	− 2	+ 3,5	—	--	+ 5,6	—	—	+ 9,3	+ 11,0	19 815,5

Tabelle 11. CuBr, *B*-Banden.

n' n''	J	λ	ν, Cu63 Br79	Beob. — ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu63 Br81	$\Delta\nu$ ber	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu65 Br79	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu65 Br81	Bemerkungen
3 0	—	—	—	—	− 4,6	—	—	− 7,1	—	—	−11,7	—	—	
4 1	0	4195,66	23 827,5	+ 0	− 4,2	—	—	− 6,6	—	—	−11,0	−13,5	23 814,0	
5 2	0	4202,78	23 787,1	− 1	− 3,8	− 4,1	23 783,0	− 6,2	—	—	−10,2	—	—	* Fällt zusamm. mit *C* 10, (I)
6 3	[3	4210,16]	23 745,4*	− 2	− 3,6	− 1,7	23 743,7**	− 5,8	− 4,3	23 741,1	− 9,5	− 8,8	23 736,6	** *C* 10, (III).
7 4	00	4216,77	23 708,2	+ 1	− 3,6	—	—	− 5,6	− 5,5	23 702,7	− 8,9	− 9,5	23 698,7	
2 0	1	4237,77	23 590,7	+ 1	− 3,1	− 3,5	23 587,2	− 4,8	—	—	− 7,8	—	—	
3 1	1	4244,37	23 554,0	+ 0	− 2,7	− 2,7	23 551,3	− 4,4	− 7,0	23 547,0	− 7,3	− 10,2	23 543,8	
4 2	0	4250,61	23 516,5	− 0	− 2,6	− 3,1	23 513,4	− 4,0	—	—	− 6,6	− 6,6	23 509,9	
5 3	0	4258,20	23 477,5	− 2	− 2,3	—	—	− 3,6	—	—	− 6,0	—	—	
6 4	—	*	[23 440,9]	—	− 2,1	—	—	− 3,2	—	—	− 5,3	—	—	* Verdeckt d. *B* 0 0 (I).
1 0	4	4288,63	23 310,9	0	− 1,6	− 1,7	23 309,2	− 2,4	—	—	− 4,0	− 3,9	23 307,0	
2 1	1	4294,82	23 277,3	− 0	− 1,3	− 1,6	23 275,7	− 2,1	—	—	− 3,3	—	—	
3 2	1−	4301,29	23 242,3	− 1	− 1,1	—	—	− 1,8	—	—	− 2,9	—	—	
4 3	00	4308,22	23 204,9	− 3	− 0,9	—	—	− 1,4	—	—	− 2,4	—	—	
0 0	7	4341,08	23 029,3	0	0	—	—	0	—	—	0	—	—	
1 1	00	4346,96	22 998,1	− 1	+ 0,1	—	—	+ 0,2	—	—	+ 0,4	—	—	
2 2	—	—	—	—	+ 0,2	—	—	+ 0,3	—	—	+ 0,7	—	—	
3 3	1−	4395,08	22 934,2	− 1	+ 0,3	—	—	+ 0,5	—	—	+ 1,0	—	—	
4 4	1−	4365,46	22 900,7	− 1	+ 0,7	—	—	+ 1,0	—	—	+ 1,2	—	—	
5 5	0	4372,04	22 866,2	− 1	+ 0,9	—	—	+ 1,2	—	—	+ 1,3	—	—	
0 1	1+	4400,90	22 716,8	− 0	+ 1,8	—	—	+ 2,7	+ 2,0	22 718,8	+ 4,7	+ 4,0	22 720,8	
1 2	1	4405,91	22 690,4	− 2	+ 1,9	+ 1,7	22 692,1	+ 3,0	—	—	+ 4,9	+ 5,4	22 695,8	
2 3	1	4412,32	22 657,5	− 1	+ 2,0	+ 2,6	22 660,1	+ 3,1	—	—	+ 5,2	—	—	
3 4	00	4418,22	22 627,2	− 1	+ 2,1	—	—	+ 3,9	—	—	+ 9,8	—	—	
0 2	1	4461,92	22 405,6	− 1	+ 3,4	+ 3,4	22 409,3	+ 5,3	+ 5,4	22 411,0	+ 8,8	8,5	22 414,1	
1 3	1	4467,36	22 378,3	− 1	+ 3,5	+ 3,6	22 381,9	+ 5,5	+ 5,6	22 383,9	+ 9,0	+ 9,3	22 387,6	
2 4	1−	4472,98	22 350,2	− 2	+ 3,6	+ 3,8	22 354,0	+ 5,7	+ 5,6	22 356,2	+ 9,5	+ 9,5	22 360,1	
3 5	0	4478,67	22 321,8	− 1	+ 3,7	+ 3,5	22 325,6	+ 5,9	+ 6,3	22 328,1	+ 9,8	+ 9,8	22 331,6	
4 6	0	4483,85	22 296,0	+ 2	+ 4,0	—	—	+ 6,4	—	—	+10,3	—	—	
5 7	00	4490,15	22 264,7	+ 2	+ 4,1	—	—	+ 6,6	—	—	+10,8	—	—	
0 3	00	4523,40	22 101,1	+ 3	+ 5,1	+ 3,9	22 105,0	+ 8,1	—	—	+13,1	+12,6	22 113,7	
1 4	0	4529,43	22 071,7	− 1	+ 5,1	—	—	+ 8,1	—	—	+13,3	+13,5	22 085,2	
2 5	0+	4534,86	22 045,3	− 1	+ 5,2	+ 5,2	22 050,5	+ 8,2	+ 8,1	22 053,4	+13,7	+17,8	22 063,1	
3 6	0	4540,37	22 018,5	− 1	+ 5,4	+ 5,2	22 023,7	+ 8,5	+ 7,0	22 025,5	+14,0	+16,0	22 034,5	
4 7	00	4545,05	21 995,8	+ 3	+ 5,5	+ 4,3	22 000,1	+ 8,7	+ 6,1	22 001,9	+14,4	+16,2	22 011,0	

Tabelle 12. CuBr, C-Banden.

n' n''	J	λ	ν, Cu 63 Br 79	Beob. —ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 63 Br 81	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 65 Br 79	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 65 Br 81	Bemerkungen
8 1	00	3933,59	254 15,0	+ 7	−10,3	—	—	−16,2	—	—	−26,4	—	—	
6 0	0	3971,61	25 171,6	+ 2	− 9,2	−7,2	25 164,4	−14,3	−16,6	25 155,0	−23,6	−26,1	25 145,5	
7 1	0	3977,26	25 135,9	+ 3	− 8,8	−9,3	25 126,6	−13,9	−19,2	25 116,7	−21,9	−26,8	25 109,1	
8 2	0	3983,61	25 095,3	+ 0	− 8,6	—	—	−13,4	—	—	−22,0	—	—	
9 3	00	3988,97	25 062,1	+ 5	− 8,2	—	—	−12,8	−15,7	25 046,4	−21,2	−25,0	25 037,1	
5 0	0	4010,27	24 891,7	+ 1	− 7,6	—	—	−12,0	—	—	−19,8	—	—	
6 1	00	4022,07	24 855,8	− 1	− 7,5	−2,5	24 853,3	−11,7	−11,0	24 844,8	−19,2	−16,8	24 839,0	
7 2	0−	4027,60	24 821,7	− 0	− 7,1	−8,9	24 812,8	−11,2	−11,5	24 810,2	−18,4	−22,5	24 799,2	
8 3	0	4033,04	24 788,2	+ 2	− 6,9	−3,5	24 884,7	−10,7	−10,1	24 878,1	−17,7	—	—	
9 4	00	4039,06	24 751,3	+ 2	− 6,6	—	—	−10,3	—	—	−17,0	—	—	
10 5	00	4044,74	24 716,5	+ 6	− 6,2	—	—	− 9,6	—	—	−16,1	—	—	
4 0	1−	4062,45	24 608,8	0	− 6,3	−6,5	24 602,3	− 9,8	− 9,5	24 599,3	−15,1	−12,3	24 596,5	
5 1	1	4067,32	24 579,3	+ 1	− 5,9	− 8,9	24 570,4	− 9,4	—	—	−14,8	−14,4	24 564,9	
6 2	0	4073,23	24 543,6	− 2	− 5,8	−3,4	24 540,2	− 9,0	− 4,6	24 537,0	−14,4	−10,9	24 532,7	
7 3	00−	4078,21	24 514,3	+ 2	− 5,4	−6,0	24 508,3	− 8,5	− 9,6	24 504,7	−14,1	—	—	
8 4	00	4083,76	24 480,5	+ 2	− 5,3	—	—	− 8,2	—	—	−13,5	—	—	
3 0	1	4110,14	24 323,2	− 1	− 4,7	−4,6	24 318,6	− 7,4	− 7,5	24 315,7	−12,1	−12,9	24 310,3	
4 1	1	4114,68	24 296,4	+ 0	− 4,5	−4,8	24 291,6	− 7,2	− 7,3	24 289,1	−11,7	−12,5	24 283,9	
5 2	0	4119,39	24 268,6	+ 1	− 4,3	−4,5	24 264,1	− 6,7	—	—	−11.0	—	—	
2 0	2	4159,34	24 035,5	− 1	− 3,2	−3,0	24 032,5	− 5,0	− 5,2	24 030,3	− 8,2	− 8,0	24 027,5	
3 1	0	4164,13	24 008,8	− 2	− 3,0	—	—	− 4,8	—	—	− 7,7	− 5,6	24 003,2	
4 2	0	4167,70	23 987,3	+ 3	− 2,9	−4,8	23 983,5	− 4,5	—	—	− 7,3	—	—	
5 3	00	4172,74	23 958,3	+ 1	− 2,7	—	—	− 4,2	—	—	− 6,9	—	—	
1 0	3	4210,16	23 745,4	− 0	− 1,6	−1,7	23 743,7	− 2,5	—	—	− 4,2	− 4,2	23 741,1	
2 1	0	4213,95	23 724,0	+ 1	− 1,5	—	—	− 2,4	—	—	− 3,9	—	—	
3 2	0	4218,46	23 698,7	− 1	− 1,3	—	—	− 2,1	—	—	− 3,3	—	—	
4 3	0	4222,54	23 675,7	+ 0	− 1,2	—	—	− 1,8	—	—	− 3,0	—	—	
5 4	00	4226,71	23 652,4	+ 3	− 0,9	—	—	− 1,5	—	—	− 2,7	—	—	
0 0	5	4262,76	23 452,4	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
1 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

n' n''	J	λ	ν, Cu 63 Br 79	Beob. − ber.	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 63 Br 81	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 65 Br 79	$\Delta\nu$ ber.	$\Delta\nu$ beob.	ν, Cu 65 Br 81	Bemerkungen
2 2	2	4270,17	23 411,7	− 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3 3	2	4273,92	23 391,2	+ 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
4 4	1	4277,77	23 370,1	− 2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
5 5	0	4281,92	23 347,5	+ 3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
0 1	1	4320,46	23 139,2	− 0	+1,7	+ 1,7	23 140,9	+ 2,6	+ 3,2	23 142,4	+ 4,4	+ 5,1	23 144,3	
1 2	0	4323,83	23 121,2	− 1	+1,8	+ 1,9	23 123,1	+ 2,8	—	—	+ 4,6	+ 4,4	23 125,6	
2 3	00	4327,28	23 102,7	− 0	+1,9	+ 1,3	23 103,5	+ 3,0	—	—	+ 4,9	+ 6,5	23 109,2	
3 4	00	4330,91	23 038,4	+ 1	+2,0	—	—	+ 3,2	—	—	+ 5,2	—	—	
4 5	00−	4335,10	23 061,0	− 1	+2,1	—	—	+ 3,4	—	—	+ 5,5	—	—	
5 6	00	4339,58	23 037,2	− 3	+2,4	—	—	+ 3,7	—	—	+ 6,9	—	—	
0 2	3	4379,29	22 828,4	+ 0	+3,4	+ 3,2	22 831,6	+ 5,3	+ 5,2	22 833,6	+ 8,8	+ 8,6	22 837,0	
1 3	2	4382,47	22 811,8	− 0	+3,5	+ 3,7	22 815,5	+ 5,4	+ 5,5	22 817,3	+ 8,9	+ 9,3	22 821,1	
2 4	0+	4385,67	22 795,1	− 0	+3,6	+ 3,6	22 798,7	+ 5,5	+ 5,7	22 800,8	+ 9,1	+ 9,0	22 804,1	
3 5	0+	4388,98	22 778,0	+ 1	+3,7	—	—	+ 5,8	+ 4,1	22 782,1	+ 9,5	+ 9,6	22 787,6	
0 3	0	4439,32	22 519,7	+ 1	+5,0	—	—	+ 7,9	+ 8,0	22 527,7	+12,9	—	—	
1 4	1	4442,23	22 504,8	+ 0	+5,1	+ 5,2	22 510,0	+ 8,0	+10,8	22 515,6	+13,1	+13,1	22 517,9	
2 5	1−	4445,17	22 490,0	+ 1	+5,3	+ 5,5	22 445,5	+ 8,2	+ 7,7	22 497,7	+13,4	+13,4	22 503,4	
3 6	00	4448,75	22 471,9	− 1	+5,5	+ 7,5	22 479,4	+ 8,3	+ 9,3	22 481,2	+13,6	+14,2	22 486,1	
4 7	00	4451,33	22 458,9	+ 3	+5,6	+ 4,9	22 463,8	+ 8,4	+ 9,4	22 468,3	+13,8	+13,0	22 471,9	
5 8	?	4455,7	22 436,9	—	+5,6	+ 5,3	22 442,2	+ 8,6	+10,9	22 447,8	+14,1	+14,1	22 451,0	
0 4	00−	4502,51	22 208,6	− 3	+6,7	—	—	+10,5	—	—	+17,3	—	—	
1 5	00	4503,81	22 197,2	− 2	+6,8	—	—	+10,6	—	—	+17,4	—	—	
2 6	0	4505,98	22 186,5	+ 1	+6,8	+ 7,8	22 194,3	+10,7	—	—	+17,5	—	—	
3 7	1−	4508,79	22 172,1	+ 1	+6,9	—	—	+10,8	—	—	+17,8	—	—	
4 8	0	4511,56	22 159,1	+ 4	+6,9	+ 7,0	22 166,1	+10,8	—	—	+17,8	—	—	
5 9	00	4516,18	22 136,4	− 2	+7,1	+ 7,4	22 143,8	+11,0	+15,1	22 151,5	+18,1	—	—	
6 10	?	4519,45	22 120,4	—	+7,3	+ 9,3	22 129,7	+11,2	+12,3	22 132,7	+18,3	+17,1	22 157,5	
0 5	00+	4563,99	21 904,5	− 1	+8,4	—	—	+13,2	—	—	+21,6	—	—	
1 6	00	4566,24	21 893,8	− 1	+8,4	—	—	+13,2	—	—	+21,7	—	—	
2 7	000	4568,31	21 883,8	+ 1	+8,4	+ 10,0	21 893,8*	+13,2	—	—	+21,7	+20,7	21 904,5	* +16 (I)
3 8	?	4571,17	21 870,1	—	+8,5	+ 5,4	21 875,5	+13,2	+12,1	21 882,2	+21,8	+23,7	21 893,8	+27 (II)

Tabelle 13. CuJ, *A*-Banden.

$n'\,n''$	J	λ	ν	Beob. — ber.	$R-M$	ν, Mulliken
6 0	00	4748,18	20 896,4	−2	—	—
5 0	0	4827,83	20 707,4	−4	—	—
6 1	0	4845,21	20 633,2	−1	—	—
7 2	00	4864,45	20 551,6	−3	—	—
8 3	—	—	—	—	—	20 461
4 0	—	—	—	—	—	20 516,5
5 1	00	4889,35	20 446,9	0	−0,9	20 446,0
6 2	0	4907,57	20 371,0	−1	−1,5	20 369,5
7 3	1	4926,28	20 293,6	−0	−8,6	20 285
8 4	0	4946,65	20 210,0	−3	—	—
9 5	00	4942,31	20 127,8	−2	—	—
3 0	00	4919,11	20 323,2	+0	+0,1	20 323,3
4 1	1	4935,35	20 256,3	+1	−1,9	20 255,4
5 2	0+	4952,99	20 184,2	+0	−0,7	20 183,5
6 3	1	4971,76	20 108,0	−2	+1,3	20 109,3
7 4	1	4991,81	20 027,2	−7	+4,7	20 031,9
8 5	0	5010,52	19 952,5	−2	—	—
2 0	3	4967,98	20 123,3	+1	−1,4	20 121,9
3 1	4	4983,86	20 059,2	+1	−0,1	20 059,1
4 2	0	5000,51	19 992,4	+0	−0,2	19 992,2
5 3	00	5018,02	19 922,6	−0	−2,2	19 920,4
6 4	000	5036,56	19 899,3	−1	—	—
1 0	5	5019,26	19 917,7	−0	−1,9	19 915,8
2 1	0	5034,22	19 858,5	+0	−1,5	19 857,0
3 2	0	5050,50	19 794,5	−1	+1,8	19 796,3
4 3	0	5066,58	19 731,7	+1	−0,3	19 731,4
5 4	00	5087,98	19 660,3	−3	+1,8	19 662,1
6 5	00	5103,02	19 590,8	−1	+0,7	19 591,5
0 0	5	5072,61	19 708,2	0	−0,8	19 707,4
1 1	0	5087,13	19 652,0	−2	−0,1	19 651,9
2 2	2	5101,75	19 595,7	+0	−0,7	19 595,0
3 3	1	5117,25	19 536,3	+2	−0,2	19 536,1
4 4	0	5134,60	19 470,3	−1	+1,2	19 471,5
5 5	00	5152,30	19 403,4	−1	—	—
6 6	000	5170,75	19 334,2	−1	—	—
0 1	4	5141,37	19 444,8	+0	+0,8	19 445,6
1 2	2	5156,00	19 389,5	−1	+0,6	19 390,1
2 3	0	5170,55	19 334,9	+1	−0,7	19 334,2
3 4	0	5187,11	19 273,2	−1	−0,2	19 274,4
4 5	00	5203,99	19 214,4	+2	+0,9	19 215,3
0 2	3	5203,99	19 181,7	−0	−1,2	19 180,5
1 3	2	5211,86	19 131,7	+2	−2,2	19 129,5
2 4	1	5225,47	19 075,3	+1	−0,4	19 174,9
3 5	00	5240,93	19 014,2	−2	—	—
0 3	1	5283,06	18 923,2	+3	−2,7	18 920,5
1 4	1	5297,05	18 873,2	+3	−1,8	18 871,4
2 5	—	—	—	—	—	18 818,6
3 6	00	5328,30	18 762,5	+3	−0,8	18 761,7
4 7	00	5346,25	18 699,5	−0	+0,6	18 601
5 8	000	5364,07	18 637,4	—	−0,1	18 637,3

$n'n''$	J	λ	ν	Beob. — ber.	$R-M$	ν, Mulliken
0 4	00	5357,83	18 659,1	— 1	+ 1,4	18 660,5
1 5	0	5371,50	18 611,6	+ 0	+ 0,1	18 611,7
2 6	0	5386,00	18 561,5	+ 3	— 1,7	18 559,8
3 7	00	5402,01	18 506,5	+ 3	— 0,4	18 506,1
4 8	000	5419,31	18 447,4	+ 2	+ 1,3	18 448,7
0 5	—	—	—	—	—	18 399,3
1 6	00	5446,26	18 356,1	+ 2	— 1,1	18 355,0
2 7	—	—	—	—	—	18 305,6
3 8	000	5467,35	18 253,1	+ 4	— 0,3	18 252,8
4 9	—	—	—	—	—	18 196,4
5 10	—	—	—	—	—	18 134,6
0 6	00	5509,84	18 144,3	— 1	+ 1,1	18 145,4

Tabelle 14. CuJ, *C*-Banden.

$n'n''$	J	λ	ν	Beob. — ber.	$R-M$	ν, Mulliken	Bemerkungen
6 0	00	4306,72	23 213,0	+ 3	—	—	
7 1	[3]	4315,24	23 167,2*	+ 3	—	—	* + E 1,4
5 0	1	4350,60	22 978,9	— 7	—	—	
6 1	00	4356,08	22 950,0	+ 3	—	—	
4 0	—	—	—	—	—	—	
5 1	—	—	—	—	—	—	
6 2	0 +	4407,54	22 682,2	— 3	—	—	
3 0	1 —	4435,83	22 537,4	+ 2	— 2,5	22 534,9	
4 1	1	4443,71	22 497,4	— 0	+ 0,3	22 497,7	
5 2	0	4450,87	22 461,2	+ 0	—	—	
6 3	00	4457,86	22 425,7	+ 1	—	—	
2 0	2	4480,76	22 311,4	+ 3	— 5,3	22 305,1	
3 1	2	4488,40	22 273,4	+ 3	— 7,0	22 266,4	
4 2	0	4496,11	22 235,2	— 1	— 4,8	22 231,4	
5 3	—	—	—	—	—	22 220,4	
6 4	—	—	—	—	—	22 165,3	
1 0	3	4527,31	22 082,0	+ 2	— 3,0	22 079,0	
2 1	0	4534,89	22 045,1	+ 0	— 1,1	22 044,0	
3 2	0	4541,50	22 013,0	+ 3	— 2,0	22 011,0	
4 3	0 —	4549,32	21 975,2	0	—	—	
5 4	0	4557,14	21 937,5	— 4	—	—	
6 5	00	4563,06	21 909,0	+ 2	—	—	
0 0	5	4574,83	21 852,6	+ 1	0	21 851,1	
1 1	0	4581,88	21 819,0	+ 2	— 2,1	21 816,9	
2 2	1	4588,90	21 785,6	+ 3	— 2,8	21 782,8	
3 3	2	4596,05	21 751,7	+ 3	— 2,5	21 749,2	
4 4	0	4603,24	21 717,7	+ 2	— 0,3	21 717,4	
5 5	00	4610,27	21 684,7	+ 2	— 1,8	21 682,9	
0 1	3	4630,65	21 589,1	0	+ 0,2	21 589,3	
1 2	1	4637,50	21 557,3	+ 1	— 2,4	21 554,9	
2 3	00	4644,72	21 523,8	+ 1	— 1,6	21 522,2	
3 4	00	4651,98	21 490,2	0	— 0,3	21 489,9	
4 5	—	—	—	—	—	21 459,6	
5 6	00	4666,25	21 424,5	— 3	+ 1,9	21 426,4	

$n'n''$	J	λ	ν	Beob. — ber.	$R-M$	ν, Mulliken	Bemerkungen
6 7	—	—	—	—	—	21 395,3	
7 8	—	—	—	—	—	21 364,6	
8 9	—	—	—	—	—	21 334,3	
0 2	3	4687,50	21 327,9	0	− 1,4	21 326,0	
1 3	2	4694,29	21 296,5	+ 1	− 1,2	21 295,3	
2 4	0+	4701,74	21 262,8	− 1	− 0,1	21 262,9	
3 5	0−	4708,09	21 234,4	+ 1	− 3,1	21 231,3	
4 6	00	4715,51	21 200,7	− 2	+ 2,3	21 203,0	
5 7	00	4721,18	21 175,3	+ 3	- 11,3	21 164,0	
6 8	00	4729,07	21 139,9	− 2	− 2,1	21 137,8	
7 9	—	—	—	—	—	21 110,8	
0 3	0	4745,53	21 066,6	0	− 1,9	21 064,7	
1 4	1	4752,11	21 037,4	+ 1	− 2,3	21 035,1	
2 5	1	4758,90	21 007,4	+ 1	− 2,0	21 005,4	
3 6	0	4765,70	20 977,4	+ 1	− 1,9	20 975,5	
4 7	0−	4772,69	20 946,7	0	− 0,5	20 946,2	
5 8	—	—	—	—	—	20 917,0	
6 9	—	—	—	—	—	2_0 888,5	
0 4	—	—	—	—	—	20 806,4	
1 5	00	4810,96	20 780,1	+ 1	− 3,0	20 777,1	
2 6	0	4818,33	20 751,8	+ 2	− 3,5	20 748,3	

Tabelle 15. CuJ, D-Banden.

$n'n''$	J	λ	ν	Beob. — ber.	$\Delta\nu$ $R-M$	ν, Mulliken	Bemerkungen
7 0	1	4103,04	24 365,3	− 4*	—	—	* + E 10,7
6 0	1	4136,08	24 170,7	+ 1	—	—	
7 1	1	4147,45	24 104,4	− 2	—	—	
8 2	2	4158,25	24 041,8	− 1	—	—	
9 3	2	4169,68	23 975,9	− 3*	—	—	* + E 76
10 4	1	4180,57	23 913,5	− 1*	—	—	* + E 22
5 0	0	4171,21	23 967,1	− 1	—	—	
6 1	2	4181,53	23 908,0	+ 1	—	—	
7 2	3	4192,80	23 843,7	− 1	—	—	
8 3	0	4202,99	23 785,9	+ 3	—	—	
9 4	0	4213,92	23 724,2	+ 4	—	—	
10 5	1	4226,17	23 655,4	− 1	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	
4 0	1	4206,78	23 764,5	+ 0	—	—	
5 1	2	4217,16	23 706,0	+ 1	—	—	
6 2	1	4228,22	23 644,0	− 1	—	—	
7 3	1	4238,17	23 588,5	+ 4	—	—	
8 4	2	4250,41	23 520,5	− 3*	—	—	* + E 12,12
9 5	2	4260,48	23 465,0	+ 2*	—	—	* + E 78
10 6	—	—	—	—	—	—	
3 0	4	4243,27	23 560,1	+ 1	—	—	
4 1	3	4253,82	23 501,7	+ 0	—	—	
5 2	1	4264,55	23 442,6	− 0	—	—	
6 3	1	4275,04	23 385,0	+ 0	—	—	
7 4	—	—	—	—	—	—	

$n'n''$	J	λ	ν	Beob. — ber.	$\Delta\nu$ $R-M$	ν, Mulliken	Bemerkungen
8 5	—	—	—	—	—	—	
9 6	—	—	—	—	—	—	
2 0	5	4280,95	23 352,7	+ 1	— 1,5	23 347,2	
3 1	3	4291,19	23 297,0	— 1	—	—	
4 2	—	—	—	—	—	—	
5 3	1	4312,30	23 182,9	+ 0	—	—	
6 4	—	—	—	—	—	—	
7 5	—	—	—	—	—	—	
1 0	6	4319,65	23 143,5	+ 1	+ 0,1	23 143,6	
2 1	—	—	—	—	—	—	Verdeckt von 1,0
3 2	—	—	—	—	—	—	
4 3	1	4350,60	22 978,9	— 0	—	—	
5 4	1	4361,48	22 921,6	— 2	—	—	
6 5	—	—	—	—	—	—	
7 6	0	4382,67	22 810,7	— 1*	—	—	* + E 48
0 0	7	4359,57	22 931,6	0	— 2,0	22 929,6	
1 1	3	4369,46	22 879,7	+ 0	— 2,5	22 877,2	
2 2	3	4379,40	22 827,8	+ 1	—	—	
3 3	1 —	4389,42	22 775,7	+ 2*	—	—	* + E 12
4 4	—	—	—	—	—	—	
5 5	[10]	4410,32	22 667,7	+ 1*	—	—	* + D 01
6 6	00	4420,97	22 613,1	+ 1*	—	—	* + E 10,14
0 1	5	4410,32	22 667,9	— 1	— 1,9	22 666,0	
1 2	0	4420,60	22 615,0	— 3	—	—	
2 3	—	—	—	—	—	—	
3 4	00	4440,22	22 515,1	+ 0	—	—	
4 5	0	4451,52	22 458,0	— 4*	—	—	* [+ B 30] + C 52
5 6	0	4460,83	22 411,1	+ 1	—	—	
0 2	3	4461,86	22 405,9	— 1	— 1,8	22 404,1	
1 3	2	4471,59	22 357,3	0	—	22 356,9	
2 4	2	4481,94	22 305,5	— 2*	—	—	* + E 4,10
0 3	2	4514,39	22 145,2	— 1	— 1,7	22 143,4	
1 4	2	4524,09	22 097,7	— 1	— 2,9	22 094,8	
2 5	0	4534,37	22 047,6	— 2*	—	—	* C 21
3 6	0	4543,82	22 001,8	+ 1*	—	—	* C 32
0 4	—	—	—	—	—	21 882,9	
1 5	0	4578,11	21 837,5	— 3	— 0,7	21 836,8	
2 6	1	4587,25	21 793,5	— 0	—	—	
1 6	0	4631,83	21 583,7	— 1	— 2,6	21 581,1	

Tabelle 16. CuJ, E-Banden.

$n'n''$	J	λ	ν	Beob. — ber.	$R-M$	ν, Mulliken	Bemerkungen
12 0	0	3759,96	26 588,5	+ 3	—	—	
10 0	0	3819,54	26 173,8	+ 3	—	—	
9 0	2	3850,80	25 961,3	0	—	—	
10 1	1	3858,81	25 907,9	0	—	—	
11 2	0	3866,75	25 854,2	0	—	—	
12 3	0	3874,92	25 799,7	0	—	—	
8 0	2	3882,36	25 750,3	+ 1	—	—	
9 1	2	3890,31	25 697,6	0	—	—	

n' n''	J	λ	ν	Beob. — ber.	$R - M$	ν, Mulliken	Bemerkungen
10 2	2 +	3897,97	25 647,1	+ 1	—	—	
11 3	1	3906,03	25 594,2	+ 1	—	—	
7 0	3	3915,26	25 533,9	— 1	—	—	
8 1	2	3922,65	25 485,8	0	—	—	
9 2	2	3930,42	25 435,4	0	—	—	
10 3	1	3938,09	25 386,0	+ 1	—	—	
6 0	3	3948,31	25 320,2	+ 1	—	—	
7 1	3	3955,81	25 272,2	+ 1	—	—	
8 2	2	3963,34	25 224,1	0	—	—	
9 3	1	3971,26	25 173,8	— 2	—	—	
5 0	4	3982,50	25 102,8	+ 1	—	—	
6 1	3	3989,73	25 057,3	+ 1	—	—	
7 2	1	3997,63	25 007,8	— 2	—	—	
8 3	00	4004,67	24 963,8	0	—	—	
4 0	4	4017,52	24 883,1	+ 1	—	—	
5 1	3	4025,04	24 837,5	0	—	—	
6 2	0	4032,27	24 792,9	— 1	—	—	
7 3	00	4040,08	24 745,0	0	—	—	
8 4	00	4046,95	24 703,0	— 1	—	—	
3 0	0	4053,82	24 661,1	1	— 2	24 659,0	
4 1	2	4061,35	24 615,4	— 3	+ 2	24 617,9	
5 2	—	—	—	—	—	—	
6 3	0	4074,50	24 536,0	+ 3	—	—	
7 4	0	4082,10	24 490,3	0	—	—	
2 0	5	4090,85	24 437,9	+ 1	— 2,8	24 435,1	
3 1	1	4097,91	24 395,8	— 1	0	24 395,8	
4 2	3	4104,27	24 358,0	+ 1	— 3,4	24 353,6	
5 3	2	4111,31	24 316,3	0	— 6,1	24 310,2	
6 4	—	—	—	—	—	24 273,8	
7 5	—	—	—	—	—	—	
1 0	5	4128,97	24 212,3	+ 1	— 2,4	24 209,9	
2 1	2	4135,36	24 174,9	+ 2	— 2,7	24 172,2	
3 2	3	4141,94	24 136,5	+ 1	— 1,6	24 134,9	
4 3	3	4148,76	24 096,8	+ 1	—	—	
5 4	—	—	—	—	—	—	
6 5	1	4162,48	24 017,4	+ 1	—	—	
7 6	2	4169,68	23 975,9	0	—	—	
8 7	0	4177,07	23 933,5	— 2	—	—	
0 0	3	4168,15	23 984,7	+ 1	— 2,1	23 982,6	
1 1	5	4174,38	23 948,9	+ 1	— 1,3	23 947,6	
2 2	1	4180,57	23 913,5	+ 2	— 2,6	23 910,9	
3 3	—	—	—	—	—	23 873,6	
4 4	—	—	—	—	—	23 836,2	
5 5	00	4200,38	23 800,7	+ 2	—	23 797,3	
0 1	5	4214,45	23 721,2	+ 1	— 1,0	23 720,2	
1 2	1	4220,54	23 687,0	+ 1	— 2,8	23 684,2	
2 3	3	4226,97	23 651,0	0	— 0,2	23 650,8	
3 4	—	—	—	—	—	23 613,1	
4 5	—	—	—	—	—	23 678,3	
5 6	(2)	4247,29	23 537,8*	— 4	+ 1,6	23 539,4	* + D 84
6 7	(2)	4253,82	23 501,7*	— 3	—	23 504,7	* + D 41
0 2	4	4261,42	23 459,8	+ 1	— 1,7	23 458,1	

n' n''	J	λ	ν	Beob. — ber.	$R - M$	ν, Mulliken	Bemerkungen
1 3	—	—	—	—	—	23 422,8	
2 4	0	4273,63	23 392,8	+ 1	— 2,7	23 390,1	
3 5	(5)	4280,90	23 353,0 *	+ 5	+ 4,5	23 357,5	* + D 20
4 6	—	—	—	—	—	23 322,5	
5 7	—	—	—	—	—	23 286,5	
0 3	5	4309,43	23 198,4	0	— 1,0	23 197,4	
1 4	3	4315,24	23 167,2	+ 1	— 1	23 166,2	
2 5	—	—	— *	—	—	23 133,2	* Verdeckt, D 10
3 6	—	—	—	—	—	23 100,3	
4 7	—	—	—	—	—	23 066,3	
5 8	—	—	—	—	—	23 032,6	
6 9	—	—	—	—	—	22 999,0	
0 4	0	4358,07	22 939,5	+ 1	— 1,4	22 938,1	
1 5	3	4363,90	22 908,2	+ 1	— 0,8	22 908,1	
2 6	3	4669,46	22 879,7 *	+ 3	— 2,4	22 877,3	* + D 11
3 7	—	—	—	—	—	22 844,9	
4 8	0	4382,74	22 810,4	— 3	+ 2,4	22 812,8	
5 9	0	4389,20	22 776,1 *	— 4	+ 4,1	22 780,2	* + D 33
6 10	—	—	—	—	—	22 747,5	
7 11	—	—	—	—	—	22 713,2	
0 5	0	4408,46	22 677,3	— 3	+ 2	22 679,3	
1 6	2	4413,20	22 653,0	+ 2	— 2,9	22 650,1	
2 7	2	4419,00	22 623,2	+ 2	— 0,4	22 622,8	
3 8	1	4424,80	22 593,6	+ 2	— 1,4	22 592,2	
4 9	—	—	—	—	—	22 560,7	
5 10	—	—	—	—	—		
0 6	—	—	—	—	—	22 423,3	
1 7	0	4463,45	22 397,8	0	— 0,6	22 397,2	
2 8	00	4468,88	22 370,7	+ 2	— 1,8	22 368,9	
3 9	0	4474,74	22 341,4	+ 1	— 1,5	22 339,9	
4 10	(3)	4480,77 *	22 311,4	+ 1	— 1,9	22 309,6	* + C 20
5 11	0	4486,47	22 278,0	+ 1	+ 2,9	22 280,9	
6 12	—	—	—	—	—	22 247,2	
0 7	—	—	—	—	—	22 168,9	
1 8	1	4514,39	22 145,2	+ 2	— 1,8	22 143,4	
2 9	0	4520,29	22 116,3	0	— 1,6	22 114,7	
3 10	0	4525,67	22 090,0	0	— 3,0	22 087,0	
4 11	0	4531,70	22 060,6	0	— 0,9	22 059,7	
5 12	0	4537,27	22 033,5	+ 1	— 1,8	22 031,7	
6 13	(1)	4543,82	22 001,8 *	0	+ 0,5	21 002,3	* + D 36
7 14	00	4549,81	21 975,2	+ 2	— 2,0	21 973,2	
8 15	00	4556,43	21 940,9	— 2	+ 3,4	21 943,3	
2 10	0	4573,22	21 860,3	— 5	+ 2,0	21 862,3	
3 11	00	4578,00	21 837,5 *	— 2	— 0,8	21 836,8	* + D 15
4 12	0	4583,04	21 813,5	+ 1	— 2,0	21 811,5	
5 13	1	4588,90	21 785,6	0	+ 2,8	21 878,4	
6 14	0	4594,55	21 758,8	+ 1	— 0,6	21 758,2	
7 15	0	4600,26	21 731,8	— 5	+ 0,2	21 732,0	
3 12	(3)	4630,65	21 589,1 *	— 2	+ 0,2	21 589,3	* + C 01
4 13	0	4636,76	21 561,7	— 4	+ 3,5	21 565,2	
5 14	00	4642,40	21 534,6	— 5	+ 4,1	21 538,7	
6 15	00	4646,56	21 515,3	+ 3	— 3,6	21 508,9	

Die Umrechnung der Wellenlängen in Schwingungszahlen erfolgte nach der Tabelle von Kayser[1]), diese sind also auf Vakuum reduziert. Die Kolumne „beobachtet — berechnet" soll ein Maß der erzielten Genauigkeit geben. Für die Isotopieaufspaltung wurden die berechneten und beobachteten Verschiebungen eingetragen. Wo Überdeckung mehrerer Kanten eintrat, ist dies am Rande vermerkt[2]).

Bei der Diskussion der erhaltenen Resultate folge ich nacheinander dem Einfluß der drei für das Zustandekommen eines Bandensystems maßgebenden Quantensprünge: der Energie der Elektronen, der Kernschwingung und der Rotation.

4. Die Analyse der vier Bandenspektren konnte in bezug auf die Kanten vollständig durchgeführt werden. Durch Mittelung der auftretenden Längs- und Querdifferenzen ließen sich leicht die Kantenformeln aufstellen, die vom Typus

$$\nu = \nu_0 + (a_1 n' - b_1 n'^2) - (a_2 n'' - b_2 n''^2)$$

sind. Ich gebe zunächst alle berechneten Formelkonstanten einschließlich der für die Isotopen aufgestellten in Tabelle 17. Dazu ist zu bemerken:

Die Formel für CuF, A ist unter der Annahme berechnet, daß dies System mit CuF, B gleichen Endzustand hat. Da es nur aus einer Diagonale besteht ($n_1 - n_2 = 0$), so waren die Konstanten nicht zu berechnen. a_2 und b_2 sind also einfach aus B entnommen. Das System CuF, B hat nur zwei Diagonalen. Die getroffene Einordnung ist also an und für sich nicht eindeutig. Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Isotopieverschiebung beweist aber die Richtigkeit dieser Zuordnung (Tabelle 2). Das System CuJ, B hat nur Mulliken. Einzelne Kanten habe ich an entsprechenden Stellen. Da aber die (00) Kante mit der starken Kante C, (33) zusammenfällt und die nächsten entscheidenden Kanten des Systems bei mir fehlen, soweit sie nicht mit Kanten anderer Systeme zusammenfallen [(1,0) fehlt, (2,0) fehlt, (0,1) fällt in C, (3,4), (0,2) fehlt], so nehme ich an, daß dies System bei den von mir erreichten Temperaturen in Absorption nicht erscheint. Wegen der Übereinstimmung habe ich die Mullikensche Formel und Bezeichnungsweise beibehalten.

---

[1]) H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen. Leipzig 1925.

[2]) Dabei sind die Isotopenmoleküle der Reihe nach mit I, II, III, IV bezeichnet.

Tabelle 17. Konstanten der Kantenformeln.

Molekül	ν_0	a_1	b_1	a_2	b_2
A. Cu 63 F	17 556,7	638,33	3,488	612,84	3,625
B. Cu 63 F	19 752,9	647,62	3,725	612,84	3,625
Cu 65 F		645,31	3,698	610,65	3,599
C. Cu 63 F	20 270,0	640,88	4,188	618,70	3,950
Cu 65 F		638,59	4,158	616,49	3,922
A. Cu 63 Cl 35	18 997,7	407,9	1,90	415.7	1,90
B. Cu 63 Cl 35	20 479,7	399,04	1,668	415,22	1,682
Cu 65 Cl 35		396,84	1,649	412,93	1,664
Cu 63 Cl 37		392,05	1,610	407,94	1,624
Cu 65 Cl 37		389,81	1,591	405,62	1,605
C. Cu 63 Cl 35	20 626,0	397,45	1,654	415,53	1,648
Cu 65 Cl 35		395,26	1,636	413,24	1,630
Cu 63 Cl 37		390,48	1,596	408,25	1,591
Cu 65 Cl 37		388,26	1,578	405,92	1,573
D. Cu 63 Cl 35	22 961,7	393,16	1,839	415,57	1,679
Cu 65 Cl 35		390,94	1,819	415,28	1,656
Cu 63 Cl 37		386,27	1,775	408,29	1,616
Cu 65 Cl 37		384,07	1,755	405,96	1,597
E. Cu 63 Cl 35	23 071,2	404,07	1,818	414,90	1,278
Cu 65 Cl 35		401,84	1,798	412,61	1,264
Cu 63 Cl 37		396,99	1,755	407,63	1,234
Cu 65 Cl 37		394,73	1,735	405,30	1,220
A. Cu 63 Br 79	20 489,2	295,12	1,008	312,70	0,800
Cu 65 Br 79		293,50	0,997	310,98	0,791
Cu 65 Br 79		292,59	0,991	310,01	0,786
Cu 65 Br 81		290,95	0,980	308,28	0,778
B. Cu 63 Br 79	23 029,3	282,90	1,323	313,16	0,908
Cu 63 Br 81		281,34	1,309	310,44	0,898
Cu 65 Br 79		280,47	1,300	310,42	0,892
Cu 65 Br 81		278,89	1,286	308,73	0,883
C. Cu 63 Br 79	23 452,4	294,78	1,423	313,83	0,888
Cu 63 Br 81		293,16	1,407	312,10	0,878
Cu 65 Br 79		292,25	1,398	311,13	0,873
Cu 65 Br 81		290,61	1,383	309,39	0,863
A. Cu 63 J	19 708,2	211,05	2,215	264,93	0,719
B. Cu 63 J	21 748,3	241,8	1,88	265,4	1,0
C. Cu 63 J	21 852,2	229,17	0,528	263,90	0,728
D. Cu 63 J	22 931,6	211,86	0,917	263,83	0,704
E. Cu 63 J	23 983,6	228,28	0,954	263,81	0,671

Wir betrachten zunächst die (00) Kanten, die in den Formeln durch die Werte ν_0 wiedergegeben sind und die Lage der Systeme im Spektrum festlegen. Sie gehören zum nicht schwingenden Molekül im Anfangs-

und Endzustand und sind im wesentlichen [1]) durch den reinen Elektronensprung bedingt.

Die folgende Fig. 1 enthält in einer ν-Skale die Lage der (00) Kante jedes Systems und soll einen Überblick über die Anordnung in allen vier Spektren geben. Im großen verschiebt sich die Absorption mit steigendem Molekulargewicht nach Violett.

Bei den Spektren außer CuF zerfallen die Systeme anscheinend in zwei Gruppen, von denen die kurzwelligen, intensiven (rechts vom Strich), bei niedrigen Temperaturen, die langwelligen, schwächeren, erst bei höheren

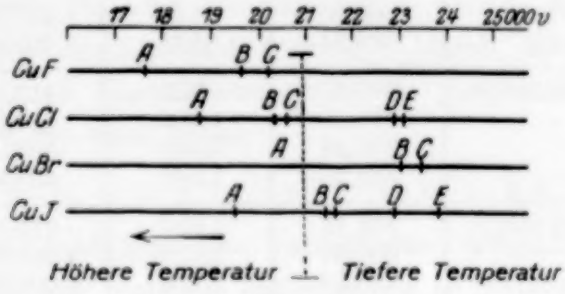


Fig. 1.

Temperaturen erscheinen. Ich habe Aufnahmeserien im Quarzrohr unter Vakuum an einem Prismenspektrograph gemacht, die dieses Verhalten erkennen lassen. Die Temperaturen wurden mit einem Wannerpyrometer [2]) bestimmt. Die Resultate enthält folgende Tabelle.

Molekül	T_1	T_2
CuCl . . .	$< 840^0$	etwa 1000^0
CuBr . . .	< 840	„ 950
CuJ . . .	< 840	„ 900

Bei T_1 erscheinen die im Blau, bei T_2 die im Grün liegenden Systeme. CuF hat für diese Versuche zu hohe Minimaltemperatur.

---

[1]) In Wirklichkeit müßte hier die Lage der Nullinien genommen werden. Da die Messungen sich aber auf die Kanten beziehen, geht noch ein kleiner, als konstant anzusehender Fehler ein. Vgl. Mulliken.

[2]) Die Temperaturwerte sind natürlich ungenau, da die Wand des Absorptionsrohres nicht schwarz strahlt. Worauf es ankommt, sind die Unterschiede in den Temperaturen.

In den Temperaturdifferenzen scheint sich ein Gang kenntlich zu machen. Sie nehmen in der Reihenfolge CuCl → CuBr → CuJ ab.

Nimmt man an, daß die grünen Systeme anderes Anfangsniveau haben als die blauen, so kann man schließen, daß die langwelligen Systeme höheres Anfangsniveau der Elektronenbahn in Absorption haben als die kurzwelligen, und daß die Differenz der Energie der Anfangsbahn gegen die der Endbahn abnimmt in der Reihenfolge wachsenden Molekulargewichts. Die Kantenanalyse wird nun dafür sprechen, daß die Anfangszustände innerhalb jedes Spektrums gleich sind. Wir können also die Frage nach den Elektronenniveaus nicht entscheiden.

5. Wir lassen nun über den Elektronensprung die Sprünge der Oszillationsquantenzahl sich überlagern. Das Auswahlprinzip verbietet keine Übergänge und wir erhalten für jedes System die zweifache Mannigfaltigkeit der Teilbanden.

In den folgenden Schemata habe ich zur besseren Übersicht die Intensitäten der Teilbanden in rechtwinklige Kantenschemata eingetragen. Vergleichen wir den Bau der Systeme, so zeigt sich ein deutlicher Gang mit Zunahme des Atomgewichts des Halogens. Von den rein diagonal gebauten Systemen im CuF kommen wir in steigender Verbreiterung zu den im Vergleich dazu stark die Serien betonenden Systemen im CuJ. Dabei nimmt einerseits die Länge der Gruppen (Diagonalen, $n_1 - n_2 = \text{const}$) ab, andererseits rücken auch die Serien enger in sich zusammen, was sich in der Abnahme der Konstanten a_1 und a_2 in den Formeln bemerkbar macht. Diese Konstanten bestimmen ja in der Größenordnung die Längs- und Querdifferenzen. Gleichzeitig mit den Konstanten a nimmt auch die Größe der Konstanten b in der Weise ab, daß man die Kernschwingung der CuF-Atome gegeneinander, vielleicht als am stärksten anharmonisch betrachten kann, während die Schwingungen im CuJ-Molekül die geringste Abweichung vom harmonischen Gesetz zeigen.

In den breiteren Systemen zeigt sich, wie aus den Intensitätsschemata ersichtlich, die Erscheinung, daß die von der (00) Gruppe entfernteren Gruppen vielfach ihr Intensitätsmaximum erst einige Kanten vom Beginn entfernt erhalten. Darauf hat zuerst Konen[1]) hingewiesen und den Intensitätsverlauf durch ein Diagramm veranschaulicht. Auch Mulliken weist beim CuJ wieder darauf hin.

---

[1]) H. Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe. Braunschweig 1913.

A. CuF.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6
0	3						
1		3					
2			2				
3				1			
4					1		
5						1	
6							1

B. CuF.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6
0	4						
1	2	3					
2		1+	2				
3			1+	1+			
4				1	1		
5					0	0+	
6						00	0

C. CuF.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
0	5	0														
1	1−	3	0−													
2		0+	3	0												
3			0	2	00											
4				1	2	00										
5					0+	2	00									
6						0−	2									
7							00	0								
8								0−	0							
9									0−	00						
10										00	0−					
11											00	00				
12												00	00			
13													00			
14														00		
15															000	

A. CuCl.

n_1 \ n_2	0	1	2
0	1	00	0
1	00	00	00
2		00	

B. CuCl.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6	7
0	5	1	00					
1	2	3	0+	00+				
2	00	1	0+	0+	00			
3		0	1	00	0	00−		
4			0−	00		00	00	
5			0	00+			000	00
6				00	00			
7					00	00		

C. CuCl.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
0	5	1	00+	00											
1	2+	3	2	0											
2	0	2	2	1+	0	00									
3		0+	2−	0	1+	0+	00								
4			0+	1		0+	00	00							
5				0	0+		0	0+	000						
6					00	0−		0	00						
7						00	00		00	0					
8							00	00		000−					
9									00+		00	00			
10										000			000		
11														000	
12															000

D. Cu Cl.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6
0	6	3	00				
1	4	2	1+	0			
2	1+	3	1	1	1		
3	00	3	2	0	1	1	
4		0	2+	1−	0	00	0
5			1−	2	0		00
6				0	1	0	
7					0	00	

E. Cu Cl.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6	7
0	7	3	1	00				
1	5	1	2	0	00			
2	3	4		1	00	00		
3	2	3	2	0	1	0		
4	00+	2+	3		0+		00	
5	00	1	2+	1		0		00
6		0	0	2	00			
7			0+	00+	1			
8				0−	00	00		

A. Cu Br.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6	7
0	5	2	1					
1	1	2	1	0				
2	00	0	1	1	0			
3	00	00+	1	0	0	0−		
4	00−	000	00	0	00	0	00	
5		00	00	0−		00		
6			00+		00		0	
7				00−	00	00		00
8					00	00	00	
9						000	000	
10								000

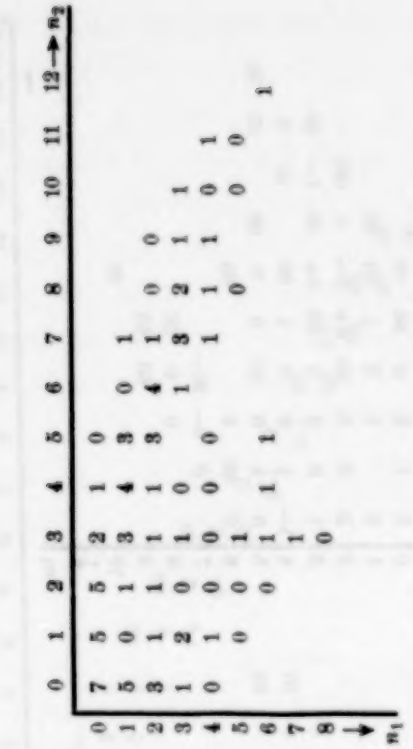
B. Cu Br.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6
0	7	1+	1	00			
1	4	00	1	1	0		
2	1	1		1	1−	0+	
3		1	1−	1−	00	0	0
4		0	0	00	1−		0
5			0	0		0	
6				0			
7					00		

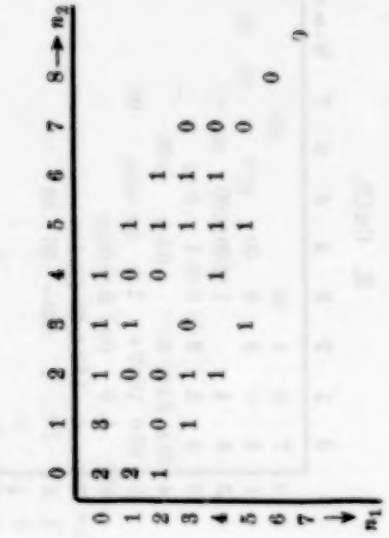
C. Cu Br.

n_1 \ n_2	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	5	1	3	0	00	00			
1	3		0	2	1	00	00		
2	2	0	2	00	0+	1−	0	000	
3	1	0	0	2	00	0+	00	1−	00
4	1−	1	0	0	1	00		00	0
5	0	1	0	00	0	0	00		00	00
6	0	00	0			00			
7		0	0−	00−					
8			0	0	00				
9				00	00				
10						00			

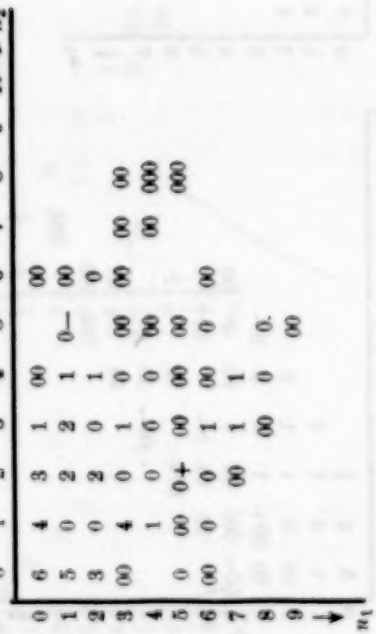
Fig 2.

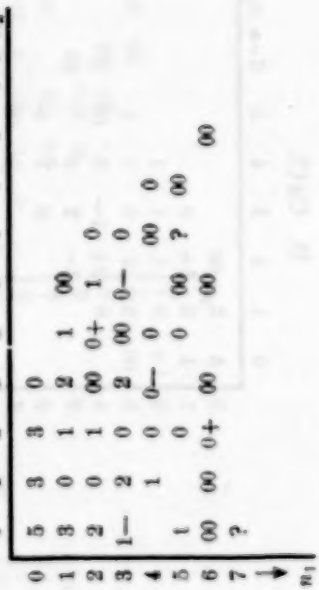


A. CuJ.



C. CuJ.





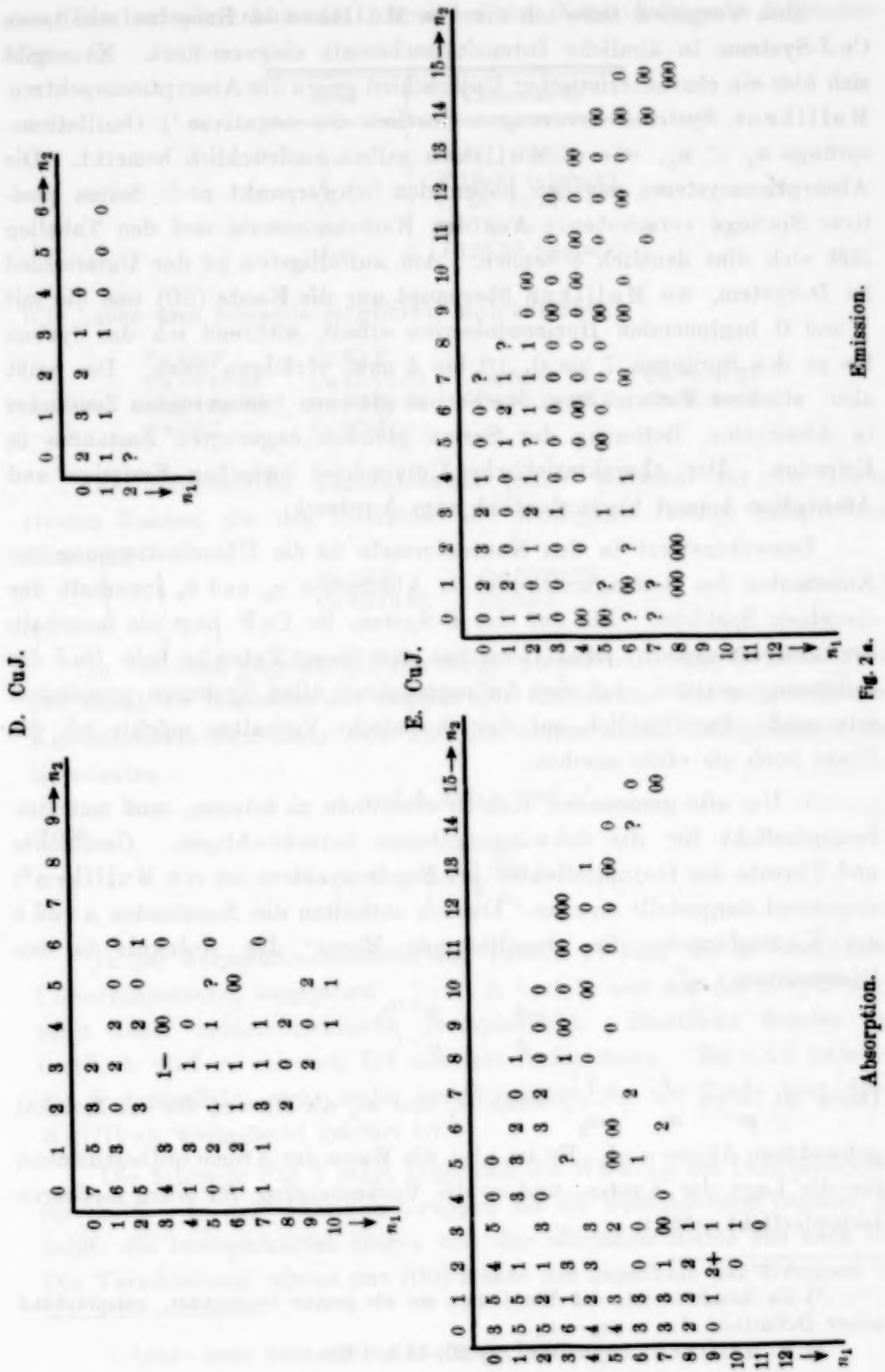


Fig. 2a.

Zum Vergleich habe ich die von Mulliken in Emission erhaltenen CuJ-Systeme in ähnliche Intensitätsschemata eingezeichnet. Es ergibt sich hier ein charakteristischer Unterschied gegen die Absorptionsspektren. Mullikens Systeme bevorzugen deutlich die negativen[1]) Oszillationssprünge $n_1 < n_2$, wie es Mulliken selbst ausdrücklich bemerkt. Die Absorptionssysteme dagegen haben den Schwerpunkt nach Seiten positiver Sprünge verschoben. Aus den Kantenschemata und den Tabellen läßt sich dies deutlich erkennen. Am auffälligsten ist der Unterschied im *D*-System, wo Mulliken überhaupt nur die Kante (20) und die mit 1 und 0 beginnenden Horizontalserien erhält, während ich das System bis zu den Sprüngen 7 bis 0, 10 bis 4 usw. verfolgen kann. Das heißt also: stärkere Entwicklung der Serien gleichen unangeregten Zustandes in Absorption, Betonung der Serien gleichen angeregten Zustandes in Emission. Der charakteristische Unterschied zwischen Emission und Absorption kommt hierin deutlich zum Ausdruck.

Bemerkenswert in den Kantenformeln ist die Übereinstimmung der Konstanten des Anfangszustandes in Absorption a_2 und b_2 innerhalb der einzelnen Spektren. Bis auf das *C*-System im CuF liegt sie innerhalb der Meßgenauigkeit. Mulliken hat aus dieser Tatsache beim CuJ die Folgerung gezogen, daß der Anfangszustand allen Systemen gemeinsam sein muß. Im Hinblick auf das thermische Verhalten möchte ich die Frage noch als offen ansehen.

6. Um alle gemessenen Kanten einordnen zu können, muß man den Isotopieeffekt für die Schwingungsterme berücksichtigen. Geschichte und Theorie des Isotopieeffektes bei Bandenspektren ist von Mulliken[2]) eingehend dargestellt worden. Danach enthalten die Konstanten a und b der Kantenformeln die „resultierende Masse" des Moleküls in den Dimensionen

$$a \qquad \mu^{-1/2},$$
$$b \qquad \mu^{-1}.$$

Darin ist $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$, wenn m_1 und m_2 die Massen der im Molekül gebundenen Atome sind. Es ist also die Masse der Atome mitbestimmend für die Lage der Kanten, und so die Voraussetzung für einen meßbaren Isotopieeffekt erfüllt.

---

[1]) Zu beachten ist, daß Mulliken sie als positiv bezeichnet, entsprechend seiner Definition $\Delta n = n_2 - n_1$.

[2]) R. Mulliken, Phys. Rev. (2) **25**, 119, 1925.

Die Isotopieverhältnisse liegen bei den Kupferhalogenen folgendermaßen [1]):

Atom	Komponenten
Cu	Cu 63, Cu 65
F	F 19,00 (einfach)
Cl	Cl 35, Cl 37
Br	Br 79, Br 81
J	J 126,92 (einfach)

Wir haben also folgende möglichen Molekülarten:

Cu 63 F	Cu 65 F		
Cu 63 Cl 35	Cu 65 Cl 35	Cu 63 Cl 37	Cu 65 Cl 37
Cu 63 Br 79	Cu 63 Br 81	Cu 65 Br 79	Cu 65 Br 81
Cu 63 J	Cu 65 J		

Die aufgestellten Kantenformeln gelten jedesmal für die intensivsten Kanten, die den Molekülen der häufigsten Isotope entsprechen. Dies sind

Cu 63 F	Cu 63 Br 79
Cu 63 Cl 35	Cu 63 J

In der oben gegebenen Reihenfolge nimmt weiterhin die Häufigkeit und damit die Intensität der zugehörigen Kanten ab. Die entsprechenden Kantenformeln berechnen sich aus der ersten durch Multiplikation der Konstanten

$$a \text{ und } b \text{ mit } p \text{ und } p^2,$$

wenn

$$p = \sqrt{\frac{\mu_1}{\mu_2}}.$$

In der Formelzusammenstellung Tabelle 17 sind die so berechneten Formelkonstanten angegeben. Cu F, A besteht nur aus der (00)-Gruppe, zeigt daher keinen meßbaren Isotopieeffekt. Sämtliche Kanten von Cu Cl, A sind zu schwach für meßbare Aufspaltung. Bei Cu J habe ich den Isotopieeffekt nicht mehr berücksichtigt, da die Frage hier durch Mulliken weitgehend geklärt ist.

Die folgende Fig. 3 zeigt graphisch die Wirkung des Isotopieeffektes für Cu Cl. In den positiven Gruppen ist die Verschiebung negativ, das heißt: die Isotopiekanten liegen von der stärksten Kante aus nach Rot. Die Verschiebung nimmt zur (00)-Kante hin innerhalb der Gruppen wie

[1]) Links steht jedesmal das häufigere Isotop.

auch von Gruppe zu Gruppe ab. Erst von der (00)-Kante aus nach längeren Wellen zu tritt wachsende positive (Violett-) Verschiebung ein. Die Isotopiekanten liegen also immer nach der (00)-Kante hin. Aus diesem Verhalten folgt, daß der Isotopieeffekt in den Gruppen am deutlichsten ist und sich am besten messen läßt, in denen er nicht in die Abschattierung der Hauptkante hineinfällt, sondern in das davorgelegene

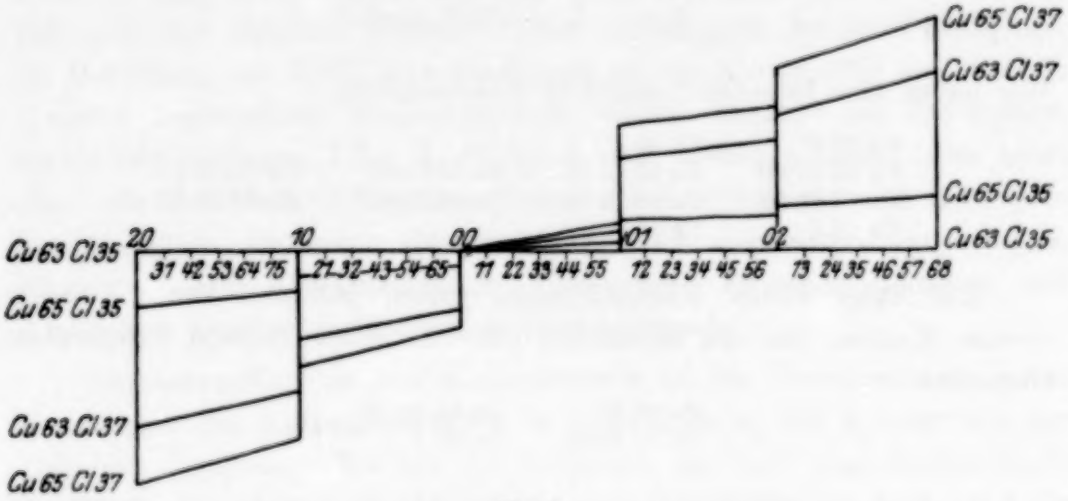


Fig. 3.

meist absorptionsfreie Gebiet. Da alle Banden nach Rot abschattiert sind, sind dies die negativen Gruppen (01, 02 ...). Man sieht das deutlich an den Tabellen.

Zum Vergleich der Isotopieaufspaltung in allen vier Spektren ist in Fig. 4 die Verschiebung für entsprechende Kanten eingetragen.

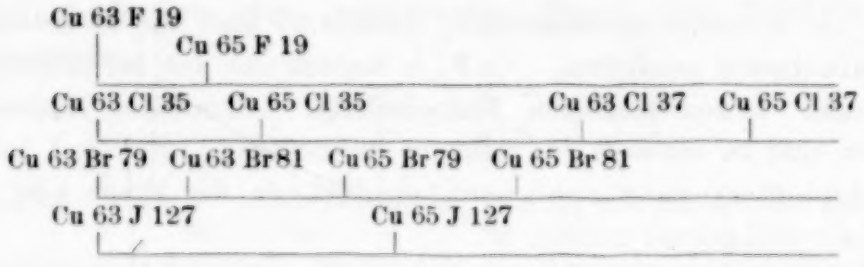


Fig. 4 [1]).

In den Tabellen habe ich bei den Isotopiekanten die Intensitäten nicht eingetragen. Sie sind meist sehr gering. Einige Proben sollen

[1]) Teil einer Figur bei Mulliken.

zeigen, daß die geforderte Intensitätsabnahme, soweit sich das abschätzen läßt, gewahrt ist.

J	λ	ν	Molekül
	Cu Cl, *D*-Banden. Kante (42).		
2+	4221,69	23 680,5	Cu 63 Cl 35
2	4222,23	23 677,5	Cu 65 Cl 35
0	4223,94	23 667,9	Cu 63 Cl 37
00	4224,42	23 665,2	Cu 65 Cl 37
	Cu Cl, *C*-Banden. Kante (12).		
2	4949,81	20 197,2	Cu 63 Cl 35
0+	4949,21	20 199,6	Cu 65 Cl 35
0	4948,00	20 204,5	Cu 63 Cl 37
00	4947,41	20 207,5	Cu 65 Cl 37
	Cu Br, *B*-Banden. Kante (31).		
1	4244,37	23 554,0	Cu 63 Br 79
0	4244,86	23 551,3	Cu 63 Br 81
00	4245,64	23 547,0	Cu 65 Br 79
00	4246,22	23 543,8	Cu 65 Br 81
	Cu Br, *C*-Banden. Kante (13).		
2	4382,47	22 811,8	Cu 63 Br 79
1+	4381,76	22 815,8	Cu 63 Br 81
1	4381,41	22 817,3	Cu 65 Br 79
1	4381,00	22 821,1	Cu 65 Br 81

7. Bei der angewandten Dispersion war an eine Auflösung der Banden in Linien nicht zu denken. Aber selbst an einem großen 6 m-Gitter läßt sich eine Trennung der Linien nicht erreichen, zum mindesten in der Gegend der Nullinie. Dabei werden vielleicht der Isotopieeffekt der Rotation und das große Trägheitsmoment zusammenwirken. Es beweisen das ältere Aufnahmen von Herrn Frerichs (unveröffentlicht), der die Spektren in Emission (Flamme und Bogen) photographiert hat.

Was man dagegen entscheiden kann, ist die Frage der Abschattierung. Sämtliche Kupferhalogenbanden sind nach Rot abschattiert, auch Cu F, entgegen der in der Literatur verbreiteten Ansicht. Diese Ansicht ist auf die Angaben Hertensteins[1]) zurückzuführen, der die Gruppe C (00) gemessen und die Kanten als Linien einer Bande gedeutet hat. Auch Mulliken spricht von nach Violett abschattierten Banden. Meine Aufnahmen zeigen aber deutlich, daß es sich um nach Rot abschattierte Banden handelt. Dagegen laufen die Gruppen beim Cu F nach Violett. Das kommt in den Formeln durch die Ungleichung $a_1 > a_2$ zum Ausdruck, die für alle Cu F-Systeme gilt. Diese Tatsache bedeutet also:

[1]) H. Hertenstein, ZS. f. wiss. Phot. **11**, 1912. Siehe Tabelle 18 b.

Größere Schwingungsenergie, aber kleinere Rotationsenergie im angeregten Zustand. Cu F bildet die einzige bisher bekannte Ausnahme der Regel [1]), daß sich beim Elektronensprung Oszillations- und Rotationsenergie gleichsinnig ändern.

Tabelle 18a. Vergleich mit früheren Messungen an CuCl.

Harnack	Strutt u. Fowler	Eder u. Valenta	Pollock	Derichsweiler	Kien	Einordnung	
3788	3785	—	—	—	—	—	—
3839	3835	—	—	—	—	—	—
3896	3885	3900	—	—	—	—	—
3955	3945	3962	—	—	—	—	—
4003	—	—	—	—	—	4000,80	*E* 72
4020	4010	4007	—	—	—	—	—
4059	—	—	—	—	—	—	—
4089	4080	4063	—	—	4031	4054,25	*E* 40
4123	—	4125	4100	4122	4114	4119,90	*E* 30
4159	4150	—	—	—	4150	4149,73	*D* 41
4190	—	4190	—	4188	4188	4187,87	*E* 20
4218	—	4217	—	4216	4217	4216,31	*D* 31
4259	—	4259	—	4259	4259	4258,96	*E* 10
4280	—	4282	—	4280	4279	4280,90	*D* 10
4331	—	4233	—	4233,0	4233	4333,19	*E* 00
4352	—	4255	—	4253,9	4253	4353,86	*D* 00
4410	—	4312	4316	4312	4312	4412,38	*E* 01
4434	—	4334	—	4334	4333	4433,76	*D* 01
4492	—	4393	4380	4393	4393	4493,78	*E* 02
4521	—	4325	4339	4322	4315	4515,94	*D* 02
4578	—	4380	—	4380	4378	4578,20	*E* 03
4611	—	—	—	4312	4318	4526,34	*B* 52
4661	—	4351	4351	—	—	4668,49	*C* 20
4708	—	4310	4300	4304	4391	4699,71	*B* 20
4755	—	4358	—	4357	4357	4755,07	*C* 10
4791	—	4387	—	4387	4389	4788,54	*B* 10
4843	—	4347	—	4347	4346	4846,93	*C* 00
4878	—	4382	—	4383	4381	4881,54	*B* 00
4943	—	4346	—	4346	4350	4946,12	*C* 01
4980	—	4382	—	4383	4382	4982,22	*B* 01
5052	—	—	—	4347	4350	5048,49	*C* 02
5091	—	—	—	5087	4391	5091,23	*B* 24
5156	—	—	—	—	4350	5155,30	*A* 21
5201	—	—	—	—	5202	—	—
5258	—	5270	—	—	5257	5262,50	*A* 00
	—	—	—	—	5324	5379,54	*A* 01
5404	—	5400	—	—	5371	—	—
	—	—	—	—	5434	5380,37	*A* 12
5497	—	5490	—	—	5480	—	—
	—	—	—	—	5590	5506	*A* 02
5617	—	—	—	—	5679	—	—

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **32**, 11, 823, 1925; R. T. Birge, Phys. Rev. **25**, 240, 1925.

Tabelle 18b. Vergleich mit früheren Messungen an CuBr.

Eder u. Valenta	Freriche	Derichsweiler	Einordnung	
5193	—	—	—	—
5121	—	5121	—	—
5070	—	—	—	—
5034	5040	5034	5039,65	*A* 24
4955	4955	4955	5035,82	*A* 13
4878	4879	4879	4879,27	*A* 00
4810	4811	4811	4810,38	*A* 10
4748	—	—	4748,61	*A* 31
4651	—	—	—	—
4580	—	4578	—	—
4513	—	4510	4511,56	*C* 48
4462	—	4462	4461,92	*B* 02
4442	—	4440	4442,23	*C* 14
4398	4400,17	4400,0	4400,90	*B* 01
4375	4381,52	4379	4379,29	*C* 02
4342	4341,12	4341,3	4341,08	*B* 00
4318	4320,46	4320	4320,46	*C* 01
4287	4283	4283	4288,63	*B* 10
4262	4262,82	4263	4262,76	*C* 00
4237	—	—	4237,77	*B* 20
4209	4210,32	4207	4210,16	*C* 10
4158	—	4158	4159,34	*C* 20
4109	—	4109	4110,14	*C* 30
4070	—	—	4067,32	*C* 51

Vergleich mit früheren Messungen an CuF.

Hertenstein	Einordnung	
4932,8	4932,03	*C* 00
4927,9	4926,78	*C* 11
4922,5	4921,50	*C* 22
4917,4	4916,40	*C* 33

Alle anderen Kupferhalogenidspektren dagegen zeigen das normale Verhalten. Den Unterschied der CuF-Gruppen dagegen verdeutlicht das Diagramm (Fig. 5).

Ich gebe noch zwei Tabellen, die meine Messungen und Einordnung in CuF, CuCl und CuBr mit denen früherer Autoren vergleichen. Mit Mulliken habe ich den Vergleich schon in den CuJ-Tabellen durchgeführt. Die älteren Arbeiten über CuJ hat Mulliken schon berücksichtigt. Für CuCl und CuBr kommen vor allem Harnack[1]) und Eder und Valenta[2]), sowie besonders Derichsweiler[3]) in Frage. Die jetzt

[1]) Diss. Leipzig, 1911. ZS. f. wiss. Phot. **10**, 1912.
[2]) Atlas typischer Spektren. Wien 1911.
[3]) Diss. Bonn, 1906.

durchgeführte Einordnung zeigt, daß meist die intensiven zum nicht schwingenden Molekül gehörenden Kanten gemessen worden sind.

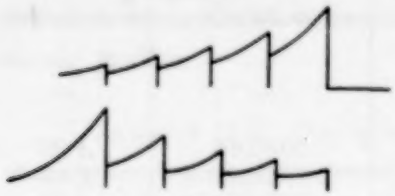


Fig. 5.

Herrn Professor Konen danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er ihrem Fortgang immer entgegengebracht hat, aufs herzlichste. Auch Herrn Privatdozenten Dr. Mecke schulde ich Dank für wertvollen Rat. Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, aus deren Mitteln ein Teil der benutzten Apparate stammt, sei auch mein Dank ausgesprochen.

(Mitteilung aus dem physikal. Institut der Universität Bonn.)

Neumessungen an Normalen zweiter Ordnung aus dem Bogenspektrum des Eisens von λ 5167 bis λ 6678 Å-E.

Von **W. Kleinewefers** in Bonn.

(Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Zwischen 5167 und 6677 werden sekundäre Eisennormalen, deren Brauchbarkeit in Zweifel steht, interferometrisch neu gemessen.

Die vorliegende Arbeit ist eine Fortsetzung des „Beitrages zur Erweiterung und Verbesserung des Systems sekundärer Wellenlängennormalen“ von P. Wallerath[1]), auf die für die Literatur bis zum Jahre 1924 und die benutzte Methode und Apparatur verwiesen sein möge. Es sei hier daran erinnert, das von Wallerath 32 Neonlinien, 8 Kadmiumlinien und 30 ausgewählte Eisenlinien an die rote Kadmiumlinie angeschlossen wurden. Seitdem sind auch die Ergebnisse bekannt geworden, welche die Neumessungen an Eisenlinien durch direkten interferometrischen Vergleich mit der Primärnormale im Bureau of Standards[2]) geliefert haben. Das überraschende Resultat dieser amerikanischen Messungen, daß nicht nur die Werte für die den Gruppen c und d der Klassifikation von Gale und Adams[3]) angehörigen Sekundärnormalen um 0,007 Å.-E. im Mittel zu groß sind, sondern daß auch die Wellenlängenzahlen für die stabilen, in die Gruppen a und b eingeordneten Sekundärnormalen des Bezirks λ 6065 bis λ 6678 Å.-E. eine systematische Abweichung von + 0,005 Å.-E. aufweisen, hat mich veranlaßt, auch im hiesigen Institut interferometrische Neumessungen an Eisenlinien des langwelligen Bezirks, speziell den Normalen zweiter Ordnung vorzunehmen. Im folgenden ist kurz über die Ergebnisse der Messungen berichtet, welche ich mit Unterstützung von Herrn Prof. Konen ausgeführt habe.

Zur Herstellung der Spektrogramme bediente ich mich des von Wallerath[4]) nach dem Muster des Bureau of Standards unter Verwendung der vorzüglichen optischen Hilfsmittel des Bonner Instituts hier aufgebauten Interferenzspektrometers. An diesem wurde nur insofern eine Änderung

[1]) P. Wallerath, Ann. d. Phys. **75**, 5, 37—74, 1924.

[2]) W. F. Meggers, C. C. Kiess und K. Burns, Bull. Bur. Stand. **19**, 263—272, 1924.

[3]) H. Gale und W. Adams, Astroph. Journ. **35**, 17—47, 1912; **37**, 391, 1924.

[4]) B. Wallerath, l. c.

in der Optik vorgenommen, als der das im Unendlichen erzeugte Fabry-Perot-Interferenzringsystem auf den Spalt des Gitterspektrographen projizierende Quarzfluoritachromat, den Zwecken vorliegender Arbeit entsprechend, durch ein Zeiss-Tessar-Objektiv von 13,5 cm Brennweite und einer Öffnung von F: 4,5 ersetzt wurde. Die Interferometerplatten waren nach der von Zwetsch[1]) und Wallerath ausgearbeiten Vorschrift zur Anwendung des Pfundschen[2]) Verfahrens auf chemischem Wege versilbert. Als Distanzstücke im Interferometer benutzte ich einen Invarring von 5 mm Dicke und einen 10 mm dicken Quarzring.

Da die Genauigkeit, mit der nach der Interferenzmethode Wellenlängen bestimmt werden können, wesentlich davon abhängt, wie exakt man die Ringdurchmesser, d. h. einander zugeordnete Maxima in den einzelnen Linien zu messen vermag, wurde auf die Gewinnung kontrastreicher Negative mit scharfen Maxima die größte Sorgfalt verwendet.

Durch möglichst sorgfältige Justierung der Apparatur, zweckmäßige Interferometerplattenversilberung und passende Wahl des photographischen Plattenmaterials (Ilford-Rapid von A. Hilger, London), der Expositionszeiten und des Entwicklers (konz. Hydrochinonentwickler) suchte ich das für die hier in Frage kommenden Linien erreichbare Maximum an Schärfe zu erzielen und möglichst kontrastreiche Negative auf glasklarem Grunde zu erhalten. Die als Bezugsnormale dienende rote Kadmiumlinie lieferte die im hiesigen Institut von Eversheim[3]) bei seinen Normalenmessungen erprobte und auch von Wallerath[4]) benutzte Quarz-Kadmium-vakuumbogenlampe von Heraeus, Hanau. Sie wurde bei 220 Volt Gleichstromspannung mit 3,5 bis 4 Amp. gespeist und lieferte bei außerordentlicher Intensität der emittierten Linien Interferenzen von einer Schärfe, wie man sie sonst nur bei Edelgasspektren antrifft. Die gelegentlich geäußerten Bedenken, daß zwischen der Wellenlänge der roten Kadmiumlinie in der hier benutzten Lichtquelle und zwischen der Wellenlänge der gleichen Linie in einer Röhre nach dem Muster des Originals von Michelson ein Unterschied bestehen könne, sind inzwischen durch Messungen im hiesigen Institut wie auch anderwärts als unbegründet erwiesen worden.

Ich selbst habe Röhren verschiedener Typen miteinander verglichen, darunter auch eine Röhre nach dem Muster von Hamy[5]) mit Außen-

---

[1]) A. Zwetsch, ZS. f. Phys. **19**, 398, 1923.
[2]) A. H. Pfund, Astrophys. Journ. **28**, 197—211, 1908.
[3]) P. Eversheim, ZS. f. wiss. Phot. **5**, 152—180, 1907.
[4]) P. Wallerath, l. c.
[5]) M. Hamy, Rev. d'Opt. **11**, 488—492, 1924.

elektroden. Da die Intensität des Lichtes dieser Kadmiumlampe gegenüber den anderen Typen außerordentlich gering ist, konnte mittels des vorhandenen Interferenzspektrometers ein Vergleich der Wellenlängen nicht durchgeführt werden.

In Übereinstimmung mit den Festsetzungen des Committee on Standards of Wave-Length der International Astronomical Union anläßlich ihrer Tagung zu Rom im Jahre 1922 wurde für die Herstellung der Eisenaufnahmen im Bezirk λ 5167 bis λ 5624 Å.-E. ausschließlich die zentrale Horizontalzone von 1,25 mm Breite des mit 5 Amp. und einer Bogenlänge von 12 mm brennenden Pfundeisenbogens benutzt; oberhalb λ 5624 neben dieser Lichtquelle auch die Mittelzone des mit 6 Amp. und 6 mm Länge brennenden Bogens. Eine ausführliche Beschreibung der Pfundeisenbogenlampe geben sowohl Pfund in seiner Abhandlung „Metallic Arcs for Spectroscopic Investigations“ [1]) als auch Eversheim [2]) in seinen „Wellenlängenmessungen des Lichtes“.

Es sei an dieser Stelle bereits vorweggenommen, daß auch die Einführung des Pfundeisenbogens als Eisennormalenlichtquelle die Differenzen in den Tausendsteln der Å.-E. zwischen den Ergebnissen verschiedener Beobachter nicht hat beseitigen können, und daß die Unsicherheit in der dritten Dezimale nicht wesentlich geringer geworden ist als zur Zeit der alten Sekundärnormalen. Damit gewinnt die Frage nach der Auswahl und Definition einer den Anforderungen der heutigen Meßtechnik und zugleich der Praxis genügenden Lichtquelle erhöhte Bedeutung. Es wird sorgfältiger Prüfung und internationaler Vereinbarung bedürfen, ehe es möglich sein wird, an die Stelle des mit vielen Mängeln behafteten Eisenbogens einen genügenden Ersatz zu bringen.

Bezüglich der Ausmessung des Negativmaterials, der Berechnungsformel für die Wellenlängenwerte, der Bestimmung der Ordnungszahlen und der Elimination der durch den Phasensprung und die Dispersion der Luft bedingten Fehlerquellen sei wiederum auf die Arbeit von Wallerath [3]) verwiesen. Nach der Burns-Meggersschen [4]) Methode der Etalons verschiedener Dicke wurden Kurven konstruiert, um den Phasensprung zu eliminieren, der für λ 6434 gleich Null gesetzt wurde. Es zeigt sich, daß

---

[1]) A. H. Pfund, Astrophys. Journ. **27**, 296—298, 1908.

[2]) P. Eversheim, Wellenlängenmessungen des Lichtes, Sammlung Vieweg. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1926.

[3]) P. Wallerath, l. c.

[4]) W. F. Meggers, Bull. Bur. Stand. **12**, 198—205, 1915

der Einfluß der Phasenverschiebung beträchtlich ist und die Elimination dieser Fehlerquelle nicht vernachlässigt werden darf.

Ich lasse nun das Verzeichnis der gemessenen Linien folgen. In demselben sind angeführt unter Kolumne a der Tabelle die relativen Intensitäten nach der von Burns[1]) angegebenen Schätzung sowie die Gruppen- und Klassenbezeichnungen nach Gale und Adams[2]) und St. John und Babcock[3]). Die definitiven, in Spalte b des Wellenlängenverzeichnisses aufgeführten 51 Zahlen sind die Mittelwerte aus so viel Einzelergebnissen, wie die zugeordnete Zahl der Spalte c angibt. Jede Linie ist mindestens auf 2 Negativen, einzelne auf bis zu 8 Photogrammen gemessen. Insgesamt wurden 24 Spektrogramme gemessen, die Anzahl der auf einer Platte gemessenen Linien schwankte zwischen 10 und 30. In den Spalten c und d sind die Zahlen der Einzelmessungen an jeder Linie, sowie die wahrscheinlichen Fehler angegeben, um ein Urteil über die erzielte Meßgenauigkeit zu ermöglichen. Die Spalten e und f enthalten zum Vergleich die Ergebnisse des Bureau of Standards[4])[5]) vom 12-mm-5-Amp.-Bogen bzw. vom kurzen 6-mm-6-Amp.-Bogen. In Spalte g sind die alten internationalen Sekundärnormalenwerte, und in Spalte h die von der Astronomical Union[6]) 1922 zu Rom vorgeschlagenen Werte für die betreffenden Wellenlängen angeführt.

In den angeführten Werten habe ich mit Absicht die vierte Dezimale nicht mit angeführt, vielmehr die Zahlen so abgekürzt, daß ich die letzte Stelle um eine Einheit erhöht habe, wenn die folgende Ziffer 5 oder höher war. So lange die Werte der verschiedenen Beobachter trotz scheinbar gleicher Methoden und Lichtquellen noch um mehrere Hundertstel voneinander abweichen, scheint mir die Angabe von Zehntausendsteln auch dann illusorisch zu sein, wenn der einzelne Beobachter seinen Wert scheinbar reproduzierbar sicher wieder findet. Zuerst muß die dritte Dezimale völlig sichergestellt sein, ehe man daran denken kann, seine Anstrengungen auf die nächste Dezimale zu richten.

---

[1]) K. Burns, Lick Observatory Bull. Nr. 247 und ZS. f. wiss. Phot. **12**, 209, 1912.

[2]) H. Gale und W. Adams, Astrophys. Journ. **35**, 17—47, 1912; **37**, 391, 1914.

[3]) Ch. E. St. John und H. D. Babcock, Astrophys. Journ. **53**, 260, 1921.

[4]) W. F. Meggers, C. C. Kiess und K. Burns, Bull. Bur. Stand. **19**, 263—272, 1924.

[5]) W. F. Meggers und C. C. Kiess, Bull. Bur. Stand. **19**, 273—280, 1924.

[6]) Berichte der Int. Astron. Union; Bericht 14 der „Commission des étalons de longueur d'onde et tables des spectres solaires".

Wellenlängen im Eisenbogenspektrum.

a. Intensität, Gruppe, Klasse	b. Kleinewefers λ	c. Zahl d. Beobachtungen	d. Wahrsch. Fehler d. Messung Å.-E.	e. B. S. 5-Amp.-12-mm-Bogen	f. B. S. 6-Amp.-6-mm-Bogen	g. Internat. Sekundärnormale	h. Interpoliert
8 a	5167,493	14	± 0,0002	490	—	492	493
7 a	71,602	18	4	—	—	—	—
4 a	98,715	16	3	715	—	—	715
5 a	5202,341	12	4	339	—	—	340
5 a	16,280	20	4	277	—	—	280
8 a 4	27,193	8	6	—	—	—	—
8 d 5	32,950	19	3	948	—	957	956
8 d 5	66,564	22	9	564	—	569	571
5 d	5302,314	15	7	308	—	315	315
6 d 5	24,189	17	4	187	—	196	196
5 a 4	41,027	22	2	026	—	—	028
7 a 1	71,493	19	5	493	—	495	495
6 d 5	93,180	10	10	—	—	—	—
6 a 4	97,132	16	4	131	—	—	134
6 a 4	5405,781	22	3	778	—	780	780
6 a 4	29,698	9	8	—	—	—	—
4 a 4	34,527	24	1	527	525	527	528
5 a 4	46,921	14	5	—	919	—	921
6 a 4	55,617	12	6	613	614	614	615
4 a 3	97,520	18	3	520	520	522	522
4 a 3	5501,471	15	4	—	469	—	470
5 a 3	06,783	21	2	783	782	784	784
6 d 5	69,627	13	5	627	631	633	—
7 d 5	72,855	7	9	—	856	—	—
10 d 5	86,766	17	6	764	770	772	—
10 d 5	5615,655	19	4	653	658	661	—
5 d 5	24,552	12	7	551	555	—	—
5 d 5	58,833	15	5	827	834	836	—
7 b 4	6065,493	20	6	489	489	492	492
4 b 4	6137,702	8	12	697	699	701	702
7 b 4	91,571	15	4	564	565	568	568
3 b 4	6219,290	9	10	287	286	—	290
7 b 4	30,733	12	5	730	730	734	734
5 d 5	46,339	6	12	—	334	—	—
4 b 4	52,565	10	8	562	564	—	567
3 b 4	65,143	17	6	140	140	145	145
5 d 5	6301,523	12	14	514	515	—	—
4 b 4	18,027	15	7	024	025	028	028
3 b	22,698	19	9	—	693	—	696
4 b 4	35,339	16	5	338	338	341	342
7 b 4	93,610	19	2	607	608	612	612
8 d 5	6400,018	8	10	014	018	—	—
6 d 5	11,673	11	13	—	666	—	—
5 b 4	21,358	15	6	355	356	—	362
6 b 4	30,855	16	10	853	853	859	859
4 b	62,733	12	8	—	732	—	738
8 b 4	94,993	18	11	987	988	993	993
7 b 4	6546,246	22	3	247	247	252	252
5 b 4	92,921	14	9	920	922	928	927
4 b	6663,454	10	4	447	447	—	455
7 b 4	6677,994	17	6	994	994	8,004	8,001

Auf die 24 Linien, die im langwelligen Bezirk gemessen wurden, entfallen insgesamt 336 Beobachtungen, das sind 14 im Durchschnitt auf jede Wellenlänge, mit einem durchschnittlichen wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,0008 Å.-E. An den 27 Linien des grünen Spektralgebietes wurden im ganzen 431 Beobachtungen ausgeführt, das sind 16 im Mittel an jeder Wellenlänge, wozu allerdings ein wahrscheinlicher Fehler von nur $\pm$ 0,0005 Å.-E. im Mittel gehört. Die Ursache für die relative Größe dieses Betrages wird man in der Tatsache suchen müssen, daß die Homogenität der roten Wellenlängen des Eisenspektrums eine geringere ist und diese Linien daher nicht so scharf definierte Interferenzmaxima liefern wie die Wellenlängen des grünen Gebietes. Insgesamt sind an den 51 Linien der Tabelle 767 Messungen ausgeführt worden, im Durchschnitt kommen also 15 auf jede Wellenlänge, der Gesamtmittelwert der wahrscheinlichen Fehler beträgt $\pm$ 0,0006 Å.-E.

Mein Wellenlängenverzeichnis umfaßt 36 Linien der Gruppen a und b, die übrigen gehören der Gruppe d der Klassifikation von Gale und Adams an. Auf jede der den Gruppen a und b angehörenden Wellenlängen entfallen 16 Messungen mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm$ 0,00055 Å.-E.; für die 15 Linien der Gruppe d sind diese Zahlen beziehentlich 14 und 0,0008 Å.-E.

Wählt man die manchmal benutzte Einteilung in drei Genauigkeitsklassen *A*, *B* und *C*, wobei *A* einen wahrscheinlichen Fehler von weniger als 0,0007 Å.-E., *B* einen solchen zwischen 0,0007 und 0,0012 Å.-E. und *C* einen solchen von mehr als 0,0012 Å.-E. bedeuten, so gehören 32 der von mir gemessenen Linien in die Fehlerklasse *A*, 17 in die Fehlerklasse *B*, während nur 2 Wellenlängenwerte, nämlich die der Gruppe d angehörigen, als Normalen nicht in Frage kommenden Linien des roten Gebietes λ 6301 Å.-E. und λ 6412 Å.-E., in die Fehlerklasse *C* zu verweisen sind, d. h. die Bestimmung trotz 12 Einzelmessungen als unsicher anzusehen ist. Diejenigen Zahlen meines Wellenlängenverzeichnisses, für die der wahrscheinliche Fehler (Spalte d) kleiner als $\pm$ 0,0007 Å.-E. ist, dürften höchstens um $\pm$ 0,001 bis 0,002 Å.-E. von ihrem absoluten Wert abweichen; die Unsicherheit in der Ermittlung der Werte, denen ein wahrscheinlicher Fehler von 0,0007 bis 0,0012 Å.-E. zuerkannt werden muß, schätze ich auf $\pm$ 0,002 bis 0,003 Å.-E. gegenüber den wahren Wellenlängenwerten; für die beiden nur ungenau beobachteten Linien λ 6301 und λ 6412 könnte die Abweichung bis zu 0,005 Å.-E. betragen.

Die Übereinstimmung zwischen meinen Zahlen und denen des Bureau of Standards ist im grünen Bezirk bis λ 5624 Å.-E., mit Ausnahme der

Linie λ 5302 Å.-E., zufriedenstellend. Für sieben von den für den Vergleich in Betracht kommenden zwanzig Linien beträgt die Differenz Kleinewefers—Bureau of Standards 0,000 Å.-E., für drei + 0,001 Å.-E., für fünf + 0,002 Å.-E., für drei + 0,003 Å.-E., für eine + 0,004 Å.-E.

Für die beträchtliche Abweichung Kleinewefers—Bureau of Standards von + 0,006 Å.-E. bei λ 5302 Å.-E. kann ich keine Erklärung geben; die Linie gehört allerdings zur Gruppe d 5; sie ließ sich aber ebenso sicher messen wie die meisten der von mir bestimmten Eisenlinien. Der wahrscheinliche Fehler von 0,0007 Å.-E. weist darauf hin, daß die im Mittel vereinigten Einzelergebnisse durchaus zufriedenstellend übereinstimmten.

Im Bereich λ 5659 bis λ 6678 Å.-E. zeigen meine Wellenlängenzahlen beträchtliche Abweichungen von denen des Bureau of Standards. Die in Spalte b der Tabelle enthaltenen Zahlen dieses Bezirks sind die Durchschnittswerte von Einzelmessungen, die teils mit dem 12-mm-5-Amp.-Pfundbogen, teils mit dem internationalen 6-mm-6-Amp.-Bogen als Lichtquelle ausgeführt worden sind. Die Mittelwerte aus sämtlichen Bestimmungen mit dem kurzen Bogen einerseits und diejenigen aus den Messungen mit dem langen Bogen andererseits für ein und dieselbe Linie zeigten keine systematische Abweichung voneinander; sie differierten um weniger als die Einzelbestimmungen aus den 6-mm-6-Amp.-Bogen-Aufnahmen oder den Pfundbogenaufnahmen untereinander, ausgenommen die fünf der Gruppe d angehörigen Linien, von denen nur λ 5659 Å.-E. als alte Sekundärnormale in Frage kommt. Die übrigen der Gruppe b angehörigen Linien dieses Gebiets sind als stabile, vom Poleffekt nicht beeinflußte Linien anzusprechen. Aus diesem Grunde wird man die Bildung des Gesamtmittels aus den Einzelergebnissen mit kurzem und langem Bogen als einwandfrei anzusehen haben.

Zum Vergleich enthalten die Spalten e und f der Tabelle die Werte des Bureau of Standards von beiderlei Lichtquellen, die ja für die stabilen Linien der Gruppe b auch nur um einige zehntausendstel Å.-E. im Mittel voneinander abweichen. Die Differenz Kleinewefers—Bureau of Standards beträgt für eine einzige von den zwanzig in Frage kommenden Linien 0,000 Å.-E., für vier ± 0,001 Å.-E., für eine + 0,002 Å.-E., für sieben + 0,003 Å.-E., für zwei + 0,004 Å.-E., für drei + 0,005 Å.-E., für zwei + 0,006 Å.-E., für drei + 0,007 Å.-E. und für eine, der Gruppe d angehörige Linie + 0,009 Å.-E. Die wahrscheinlichen Fehler bewegen sich bei meinen Zahlen in denselben Grenzen wie die der Messungen des Bureau of Standards, ebenso die Zahl der auf jede Linie

im Mittel entfallenden Einzelbeobachtungen. Da auch methodisch und apparativ mit ähnlichen und gleichwertigen Mitteln gearbeitet wurde, besteht kein Grund, meine Zahlen für weniger zuverlässig zu halten als die des Bureau of Standards. Trotzdem besteht zwischen den beiden Zahlenreihen eine Durchschnittsdifferenz von + 0,002 Å.-E., deren Ursache mir unbekannt ist; auffallend ist die Tatsache, daß für sämtliche Linien, für die eine Abweichung Kleinewefers—Bureau of Standards vorhanden ist (39 von 47), diese Differenzen — mit einer einzigen Ausnahme — positiv sind, wenn man die auf dem langen 12-mm-5-Amp.-Bogen basierenden Zahlen des Bureau of Standards zum Vergleich heranzieht. Beim Vergleich mit den Bureau of Standards-Werten vom 6-mm-6-Amp.-Bogen gibt es zwar einige Linien mehr, für welche die Differenz Kleinewefers—Bureau of Standards negativ ausfällt, jedoch ist auch dann eine systematische Abweichung unverkennbar, welche meine Zahlen um 0,002 Å.-E. im Mittel zu groß erscheinen läßt.

Der Vergleich meiner Werte mit den unter gleichen Versuchsbedingungen erhaltenen Zahlen des Bureau of Standards zeigt überraschenderweise, daß für den langwelligen Bezirk des Eisenbogenspektrums die Einführung des Pfundbogens als Normalenlichtquelle die Unsicherheit in den Tausendsteln der Å.-E. in den Bestimmungen eines einzelnen Beobachters nicht beseitigt. Größere Abweichungen bis zu 0,007 Å.-E. in einzelnen Fällen zwischen meinen und den amerikanischen Messungen bleiben zunächst unerklärt bestehen. Sie können meines Erachtens nicht auf Messungsfehler im eigentlichen Sinne des Wortes zurückgeführt werden. Sie dürfen vielmehr in irgend einem bisher nicht beachteten Umstande ihre Erklärung finden, die die Wellenlängen des Eisenbogens im Rot beeinflußt und den es noch aufzudecken gilt.

Ein Vergleich meiner Zahlen mit den alten Sekundärnormalen in Spalte g der Tabelle führt zur Bestätigung der Ergebnisse von Untersuchungen von St. John und Babcock, daß die der Gruppe c und d angehörigen Sekundärnormalen, wie alle in diese Gruppen zu verweisenden Linien, gegenüber den stabilen Linien der Gruppen a und b eine Rotverschiebung zeigen. Die Interferometermessungen des Bureau of Standards haben ebenfalls eine Bestätigung dieser Feststellung ergeben. Für acht zur Gruppe d gehörige Linien des bearbeiteten Gebiets beträgt die systematische Differenz zwischen meinen vom 5-Amp.-12-mm-Bogen erhaltenen Zahlen und den vom kurzen Bogen gewonnenen Sekundärnormalen — 0,005 Å.-E. im Mittel. Für die Linie λ 5302 erhielt ich im Gegensatz zu Meggers, Kiess und Burns den Wert 5302,314; d. h. für

diese der Gruppe d angehörige Linie beträgt die Differenz Kleinewefers—Sekundärnormale nur — 0,001 Å.-E., während die Abweichung Kleinewefers—Bureau of Standards + 0,006 Å.-E. ausmacht. Läßt man diese Linie für den Vergleich fort, so ergibt sich für 7 Linien eine systematische Differenz Sekundärnormalen—Kleinewefers von + 0,0057 Å.-E. im Mittel; für dieselben Linien beläuft sich die Differenz Sekundärnormale—Bureau of Standards auf 0,0077 Å.-E. im Mittel.

Für die zwanzig den Gruppen a und b angehörigen Linien meines Wellenlängenverzeichnisses, die als Normalen zweiter Ordnung dienen, beträgt die Differenz Sekundärnormalen—Kleinewefers + 0,0013 Å.-E. im Mittel, systematischer Natur ist sie indes nicht. Für die stabilen 14 Linien, die zwischen λ 6027 und λ 6678 Å.-E. der Gruppe b angehören, finden W. F. Meggers und C. C. Kiess[1]) bei Verwendung des 12-mm-5-Amp.-Pfundbogens eine systematische, 0,0049 Å.-E. im Mittel betragende Abweichung von den alten internationalen Werten für diese Normalen, und zwar sollen — diesen Beobachtern zufolge — die Normalen zweiter Ordnung des roten Bezirks um ein Millionstel ihres Betrages zu groß sein. Eine ähnliche Diskrepanz von gleichen Vorzeichen, nämlich von + 0,0044 Å.-E. im Mittel haben die Messungen dieser Spektroskopiker ergeben, als sie den alten 6-mm-6-Amp.-Bogen als Lichtquelle benutzten. Von diesen fraglichen 14 Linien enthält mein Wellenlängenverzeichnis 13.

Die Differenz Sekundärnormalen—Kleinewefers beträgt für eine dieser Linien 0,000 Å.-E., für zwei ist sie negativ, für die übrigen zehn positiv. Für die acht Linien des Bezirks λ 6000 bis λ 6400 Å.-E. übersteigt ihr Betrag nur in einem Falle 0,002 Å.-E. und zwar ist sie für diese Linie (λ 6191 Å.-E.) auffallenderweise negativ (— 0,003 Å.-E.): die Abweichungen halten sich hier also durchaus innerhalb der bisher erreichten Genauigkeitsgrenzen für den interferometrischen Wellenlängenvergleich im Eisenbogenspektrum. Die Wellenlängenwerte für die Linien oberhalb λ 6400 Å.-E. zeigen dagegen eine systematische, einseitige Abweichung, die sich für die drei in Frage kommenden Linien sogar auf 0,008 Å.-E. im Mittel beläuft und mit zunehmender Wellenlänge zu wachsen scheint.

Für sämtliche 13 Linien, um die es sich hier handelt, beträgt die Differenz Sekundärnormale—Kleinewefers + 0,0025 Å.-E. im Mittel; sieht man von den beiden Wellenlängen, für die die Abweichung negativ

[1]) W. F. Meggers und C. C. Kiess, l. c.

ist, ab, so ist eine systematische Differenz von + 0,0033 Å.-E. vorhanden. Meine Zahlen stellen Mittelwerte aus Einzelbestimmungen dar, die teils mit kurzem, teils mit langem Bogen ausgeführt wurden. Der Vergleich der Sekundärnormalen mit meinen Werten für den 6-mm-6-Amp.-Bogen einerseits und denen für den 12-mm-5-Amp.-Pfundbogen andererseits ergibt systematische Abweichungen von + 0,0031 bzw. + 0,0034 Å.-E. im Mittel für diese stabilen Linien.

Endlich ist noch der Möglichkeit zu gedenken, die Brauchbarkeit von Messungen im Eisenbogenspektrum indirekt durch eine Statistik der Genauigkeit zu prüfen, mit der die Differenzen in Multipletts miteinander übereinstimmen. In der Tat ist ein Versuch in dieser Richtung von anderer Seite gemacht worden. Hiergegen ist einzuwenden, daß in einem solchen Verfahren eine petitio principii liegt, ganz abgesehen davon, daß es auf die Auswahl, die Vollständigkeit und die Weite der Multipletts ankommen würde. Übrigens zeigt die Probe keine reellen Unterschiede in der Meßgenauigkeit.

Es kann nicht geleugnet werden, daß die Lage der sekundären Wellenlängennormalen in dem roten Bereich des Spektrums zum mindesten im Augenblick unbefriedigend ist, da über die Abweichungen der bisherigen Normalen von den von verschiedenen Seiten neu bestimmten keine Sicherheit besteht. Ein radikales Mittel würde natürlich die völlige Beseitigung des Lichteisenbogens und sein Ersatz durch eine andere Lichtquelle, beispielsweise den Eisenbogen bei vermindertem Druck oder eine mit einem Edelgase gefüllte Entladungsröhre oder auch irgend eine andere Lichtquelle, sein. Allein über die Möglichkeit und Zweckmäßigkeit einer solchen Wahl gehen einstweilen die Meinungen noch völlig auseinander. Man wird sich auch schwerlich dazu entschließen, den seit Jahrzehnten eingebürgerten Eisenbogen früher zu verlassen, ehe die an seine Stelle zu setzende Lichtquelle nach jeder Hinsicht eingehend studiert ist.

So bleibt zunächst nichts übrig, als, wie hier geschehen, die in Frage kommenden Linien sorgfältig und wiederholt zu studieren. Die oft erneuerte spektroskopische Erfahrung lehrt, daß die Messung an Wellenlängen von einem einzelnen Beobachter allein, er mag noch so sorgfältig messen und seine Zahlen mögen scheinbar noch so gut in sich stimmen, nicht hinreichende Sicherheit gewährt[1]). Nur wenn von verschiedenen Beobachtern an verschiedenen Apparaten mit möglichster Sorgfalt ge-

[1]) Dieser Satz gilt auch für die Messung von Röntgennormalen, wie gegenüber vorhandenen vorgefaßten Meinungen hervorgehoben werden muß.

arbeitet wird, gelangt man schließlich zu verläßlichen Mittelwerten, die man wagen kann, als Unterlage für alle übrigen Wellenlängenmessungen auszuwählen.

In diesem Zusammenhang ist ein Einzelstudium der optischen Eigenschaften der benutzten Instrumente und der physikalischen Eigenschaften der benutzten Standardlinien nicht ohne Interesse. Eine derartige Untersuchung, die sich auf alle als internationale Standards in Frage kommenden Linien bezieht, ist zurzeit im hiesigen Institut im Gange.

Bei meiner Untersuchung wurden Apparate und Mittel der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft benutzt, für die auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Mein besonderer Dank gilt Prof. Konen wie auch Prof. Eversheim.

[Mitteilung aus der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osram-Konzern) Berlin O 17.]

Eine Methode zur Untersuchung der einzelnen Schichten eines Werkstoffes.

Von **Karl Becker** in Berlin.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1927.)

Es werden Unterschiede in der Kern- und Mantelzone schwach deformierter Wolframeinkristalle röntgenographisch sichtbar gemacht, indem der untersuchte Draht schichtenweise abgeätzt wird.

Da das Debye-Scherrer-Verfahren mit ziemlich langwelligem Röntgenlichte arbeitet, ist bei einem nach dieser Methode untersuchten Präparat die Schicht, welche zur Reflexion der Röntgenstrahlen beiträgt, besonders bei hochatomigen Substanzen, sehr klein. Es erleidet ja nicht nur der einfallende Primärstrahl eine Schwächung beim Durchgang durch das Präparat, auch die viel schwächere Sekundärstrahlung, welche von tiefer liegenden Schichten des Präparates reflektiert wird, wird ihrerseits beim Durchgang durch das Präparat geschwächt. Bei Verwendung von Kupferstrahlung (1,54 Å) und Wolfram als reflektierende Substanz beträgt die Schicht, welche bei einer Betriebsspannung der Röntgenröhre von 50000 Volt und einer Stromstärke von 35 mA in zweistündiger Belichtungszeit bei einem Kameraradius von 2,69 cm photographisch wahrnehmbare Reflexion gibt, etwa 10 μ. Man erhält somit einen summarischen Überblick über die Kristallitanordnung in einer Schicht von dieser Dicke. Will man auch die Struktur der darunterliegenden Schichten röntgenographisch ermitteln, dann muß die oberste Schicht durch Abätzen entfernt werden. Auf diese Weise kann die Struktur in verschiedenen Schichten eines Werkstoffes bestimmt werden.

In Fig. 1 ist das Debye-Scherrer-Bild eines Pintschdrahtes (Wolframeinkristall mit 1 bis 2,5 Proz. ThO_2) wiedergegeben, welcher von 300 μ auf 290 μ Durchmesser kalt gezogen worden war. Das Präparat wurde bei dieser Aufnahme wie auch bei den folgenden nicht gedreht. Man ersieht aus der Aufnahme, daß bei der geringen Deformation von 3,3 Proz. des Durchmessers mindestens an der Oberfläche ein kräftiger Gleitvorgang sich abgespielt hat und eine partielle Orientierung der Gleitpakete vorhanden ist. Fig. 2 stellt das Debye-Scherrer-Diagramm desselben Drahtes dar, nachdem er mit einer alkalischen Ferricyankalilösung auf 270 μ abgeätzt wurde. Man sieht an Stelle der starken Linien in Fig. 1

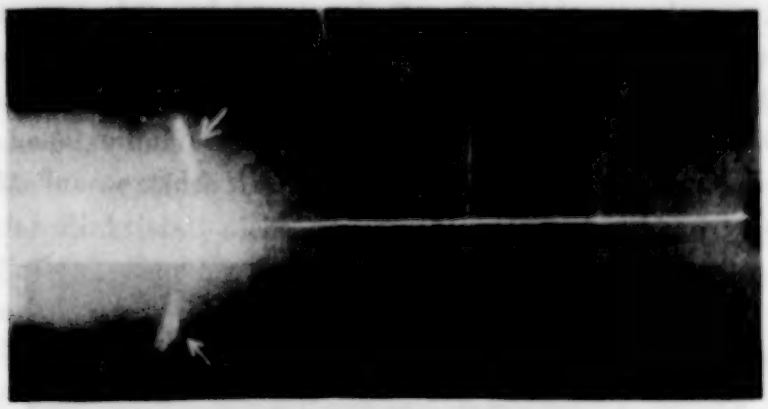


Fig. 1. Pintschdraht von 300 μ auf 290 μ gezogen.

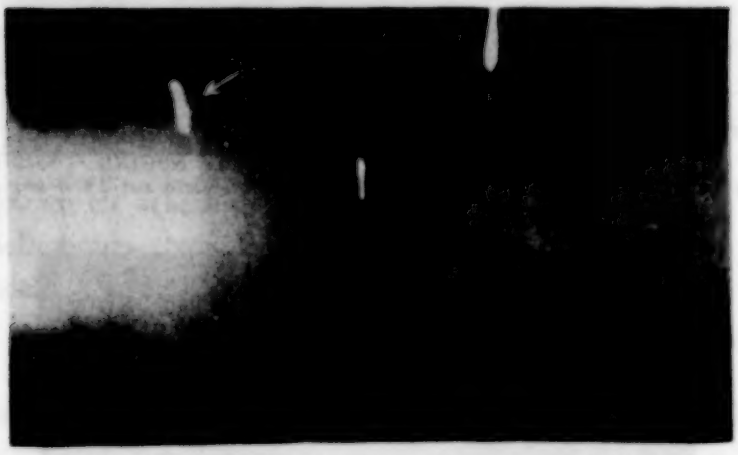


Fig. 2. Pintschdraht von 300 μ auf 290 μ gezogen, dann auf 270 μ abgeätzt.

Fig. 3. Pintschdraht von 300 μ auf 290 μ gezogen, dann auf 250 μ abgeätzt.

nur noch einzelne punktförmige Reflexe, welche andeuten, daß in der jetzt reflektierenden Schicht die Verlagerung der Gleitpakete schon bedeutend kleiner ist. Noch geringer ist die Verlagerung, wenn wir auf 250 μ abätzen. In Fig. 3 sehen wir nur noch die Reflexionen der durch einen Pfeil angedeuteten (110)-Flächen. Nach Abätzen auf 230 μ ist in

Fig. 4a. Pintschdraht von 300 μ auf 290 μ gezogen, dann auf 230 μ abgeätzt.

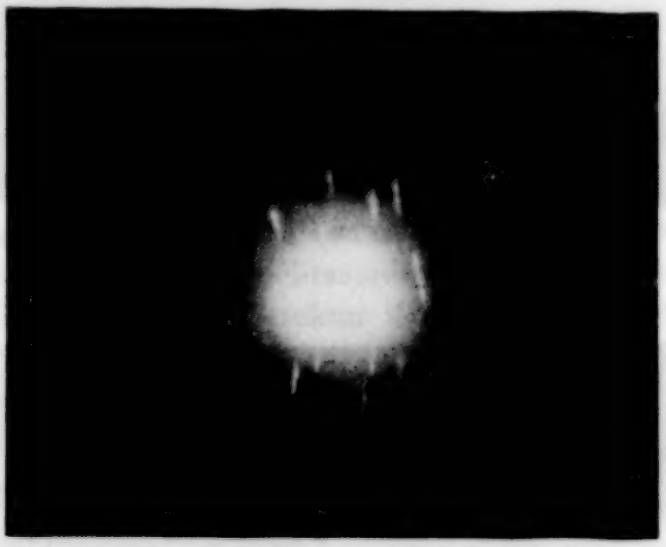


Fig. 4b. Lauediagramm des in Fig. 4a genannten Pintschdrahtes.

Fig. 4a überhaupt keine Debye-Scherrer-Reflexion mehr zu sehen, sondern nur einige Lauepunkte, welche die Einkristallstruktur der Oberfläche andeuten. Die Einkristallstruktur ist durch das Lauephotogramm in Fig. 4b bestätigt.

Es ist aus diesen Figuren ersichtlich, daß die oberste Schicht dieses Drahtes eine so große Lagenhäufigkeit der Gleitpakete aufweist, daß man

mit unbewegtem Präparat ein Debye-Scherrer-Diagramm bekommt, während nach Abätzen einer Schicht von 10 μ nur noch einige zufällige Reflexe sichtbar sind und nach weiterem Abätzen überhaupt keine monochromatische Reflexion bei unbewegtem Präparat mehr auftritt, d. h. daß die Oberfläche die eines Einkristalls ist. Es wird also bei geringem Ziehgrad der Einkristall nicht gleichmäßig deformiert. Die größte Verlagerung findet in der Oberfläche statt, während der Kern fast gar nicht angegriffen wird [1]).

Da Schichten von 0,3 μ noch gut sichtbare Reflexionen geben, eignet sich dieses Verfahren auch zur Untersuchung dünner Schichten eines Werkstoffes, die für verschiedene Gebiete, z. B. in der Korrosionsforschung, von Interesse ist. Um Oberflächenschichten von Werkstücken untersuchen zu können, dürfte es sich empfehlen, nur mit einer halben Debye-Scherrer-Kamera zu arbeiten und auf die Reflexionen von 0 bis 90° zu verzichten, wie in Fig. 5 ersichtlich ist. Diese Versuchsanordnung hat den Vorteil, daß das Werkstück nicht zerkleinert werden muß, wie es der Fall ist, wenn wir eine vollständige Debye-Scherrer-Aufnahme davon machen wollen.

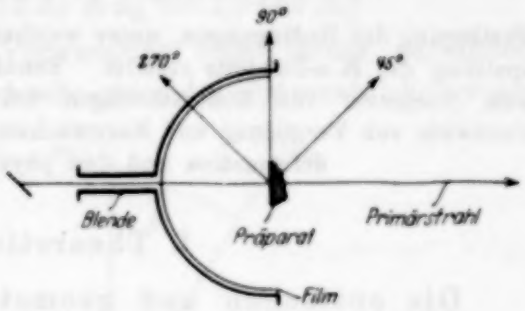


Fig. 5.
Debye-Scherrer-Kamera für große Werkstücke.

[1]) Ähnliche Unterschiede zwischen Kern und Mantel eines schwach deformierten Wolframeinkristalldrahtes werden in der folgenden Arbeit von K. Becker, „Der röntgenographische Nachweis von Kornwachstum und Vergütung in Wolframdrähten" nachgewiesen. ZS. f. Phys. **42**, 226, 1927.

[Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. (Osramkonzern), Berlin O 17, Ehrenbergstraße 11-14.]

Der röntgenographische Nachweis von Kornwachstum und Vergütung in Wolframdrähten mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens.

Von **Karl Becker** in Berlin.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 3. Februar 1927.)

Festlegung der Bedingungen, unter welchen im Debye-Scherrer-Diagramm eine Aufspaltung des $K\alpha$-Dubletts eintritt. Benutzung der Verwaschung des $K\alpha$-Dubletts zum Nachweis von Gitterstörungen bei Wolframdrähten. Röntgenographischer Nachweis von Vergütung und Kornwachstum. Der Zusammenhang zwischen Gitterdeformation und den physikalischen Eigenschaften.

I. Theoretischer Teil.

Die optischen und geometrischen Bedingungen, welche für den Charakter eines Debye-Scherrer-Diagramms verantwortlich sind. Für die Reflexion eines Röntgenstrahles an einer bestimmten Kristallebene (hkl) ist lediglich die Braggsche Beziehung $\sin \vartheta/2 = \frac{\lambda}{2d}$ maßgebend. Es ist hierbei $\vartheta/2$ der Gleitwinkel oder halbe Beugungswinkel, λ die Wellenlänge und d die Gitterkonstante der betreffenden Netzebene (hkl). Es kann mithin eine bestimmte, durch ihren Gitterabstand d definierte Kristallfläche einen monochromatischen Röntgenstrahl nur unter einem bestimmten Gleitwinkel reflektieren. Wird ein regellos orientiertes Kristallkonglomerat mit vollkommen statistischer Anordnung durchstrahlt, dann werden die Flächen (hkl) sämtlicher Kriställchen reflektieren, welche unter dem zu dieser Fläche und der Wellenlänge des einfallenden Strahles gehörenden Winkel $\vartheta/2$ stehen. Die von dem regellos orientierten Pulver unter einem bestimmten Winkel reflektierten Strahlen liegen daher auf einem Kegelmantel, dessen Öffnungswinkel 2ϑ beträgt. Durch den Schnitt dieses Kegelmantels mit einem zylindrischen Film entstehen dann die Debye-Scherrer-Linien. Liegt statt eines regellos orientierten Pulvers ein Draht mit bevorzugten Orientierungsrichtungen senkrecht zum einfallenden Strahl vor, dann kommt allgemein bei einer bestimmten Wellenlänge kein Kegelmantel, sondern lediglich eine bestimmte Anzahl von Erzeugende des Kegel-

mantels als reflektierte Strahlen in Betracht. Es löst sich dann ein Debye-Scherrer-Kreis zu mehreren symmetrischen Punkten auf.

Um die Vergütungs- und Rekristallisationsvorgänge im Debye-Scherrer-Diagramm verfolgen zu können, müssen wir vorerst festlegen, wie sich eine Debye-Scherrer-Linie bei verschieden grobem Korn und verschieden konvergentem Primärlicht verhält. Da wir stets mit Kupferstrahlung arbeiten, haben wir kein reinmonochromatisches Licht, sondern es sind in unserem Spektrum die Wellenlängen der $K\alpha_1$- und $K\alpha_2$-Linien vertreten. Die β-Strahlung ist bei unseren Aufnahmen durch eine Nickelfolie hinreichend absorbiert und spielt bei der folgenden Betrachtungsweise keine Rolle [1]). ($K\alpha_1 = 1{,}5373$ Å, $K\alpha_2 = 1{,}5412$ Å.)

1. Paralleles Licht. Bei Verwendung eines streng parallelen Primärbündels entspricht die Linienbreite etwa der Präparatdicke, wenn

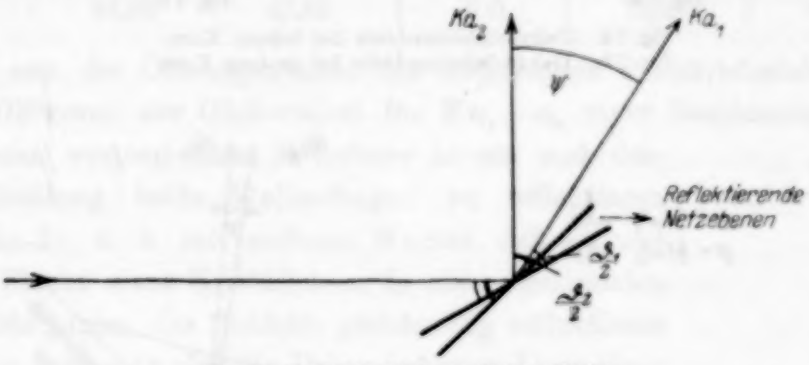


Fig. 1. Reflexion bei parallelem Licht.

wir von Streuung und Brechung der Röntgenstrahlen im Präparat absehen. Bei genügend feinem Korn besteht ein Debye-Scherrerkreis aus einer großen Anzahl von Einzelreflexen, welche durch Übereinanderlagerung die kontinuierliche Linie ergeben. Jede der beiden Wellenlängen ($K\alpha_1$ und $K\alpha_2$) wird in dem feinkörnigen Präparat eine Anzahl von Kriställchen finden, welche unter dem Gleitwinkel $\vartheta_1/2$ und $\vartheta_2/2$ zu dem Strahl liegen. Es werden mithin zwei Linien entstehen, deren Lagen gemäß Fig. 1 durch die Braggsche Gleichung bestimmt sind. Maßgebend ist hierbei, daß ein und dasselbe Kriställchen nur eine einzige der beiden Wellenlängen zu reflektieren vermag. Der Abstand der α_1- von der α_2-Linie beträgt $\psi = (\vartheta_2 - \vartheta_1)$.

Gehen wir von feinem Korn zu grobem Korn über, dann ist die Anzahl der zur Reflexion kommenden Kriställchen, mit anderen Worten

[1]) Vgl. K. Becker und F. Ebert, Metallröntgenröhren. Sammlung Vieweg Nr. 75, S. 42, 1925.

die Anzahl der Kristallflächen, welche unter einem bestimmten Winkel zum einfallenden Strahle liegen, eine begrenzte. Es wird daher nicht mehr wie im Falle des feinen Korns eine kontinuierliche Linie durch Übereinanderlagerung unzählig vieler Einzelreflexe zustande kommen, sondern infolge der kleineren Anzahl von Einzelreflexen wird die Linie ein diskontinuierliches Aussehen haben (vgl. Fig. 1 a und 1 b). Je gröber das Korn ist, desto diskontinuierlicher erscheint die Linie. Auf die

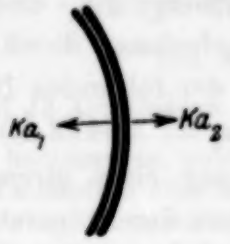


Fig. 1 a.

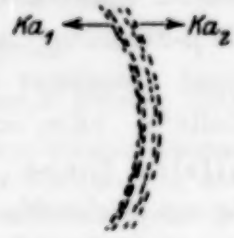


Fig. 1 b.

Fig. 1 a. Debye-Scherrer-Linie bei feinem Korn.
Fig. 1 b. Debye-Scherrer-Linie bei grobem Korn.

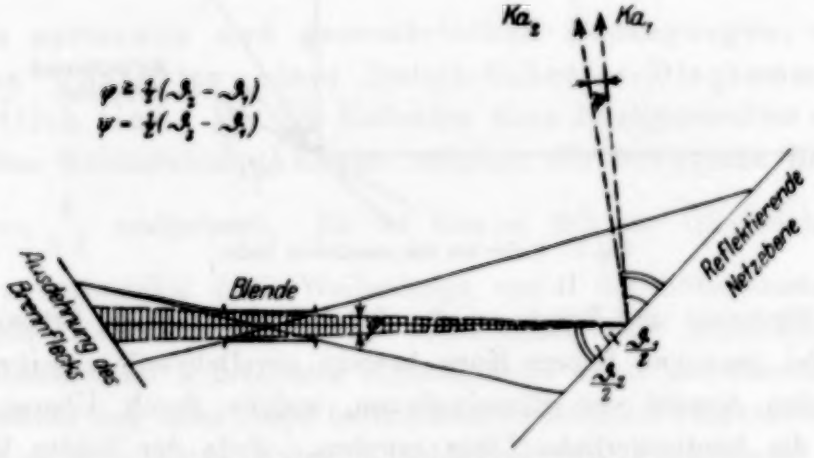


Fig. 2. Reflexion bei konvergentem Licht.

Linienbreite selbst hat die Korngröße in den Grenzen, in welchen wir sie betrachten, keinen Einfluß. Denn eine Verbreiterung der Linie tritt erst bei einer Korngröße unterhalb von 10^{-5} cm ein.

2. Konvergentes Licht. Da wir in der Praxis nie mit parallelem Licht, sondern stets mit konvergentem Licht zu rechnen haben, müssen wir die Reflexionsbedingungen für ein konvergentes Primärbündel mit kleinem Öffnungswinkel festlegen. Wie aus Fig. 2 hervorgeht, ist in dem einfallenden divergenten Strahlenbündel ein für ein und denselben Punkt des Präparats konvergenter Anteil enthalten, der durch den flächenhaften Brennfleck der Röntgenröhre entsteht. Für die im folgenden an-

gestellten Überlegungen ist dieser konvergente Anteil maßgebend. Sind zwei Wellenlängen wie im Falle des $K\alpha_1$—α_2-Dubletts nur wenig voneinander verschieden, dann ist naturgemäß die Differenz der Gleitwinkel, unter welchen eine bestimmte Netzebene (hkl) die beiden Wellenlängen zu reflektieren vermag, sehr klein. Für Wolfram bei Verwendung von Kupferstrahlung sind die Werte für die einzelnen zur Reflexion kommenden Netzebenen in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1.

Gleitwinkel von Wolfram für $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ der Kupferstrahlung.

(hkl)	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	(hkl)	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$
110	20,02°	20,075°	310	49,97°	50,13°
200	28,96	29,04	222	56,80	57,02
211	36,38	36,48	321	64,95	65,25
220	43,22	43,35	400	75,565	76,13

Ist nun der Öffnungswinkel des einfallenden Primärbündels größer als die Differenz der Gleitwinkel für $K\alpha_1$—α_2 einer bestimmten Netzebene, dann vermag diese Netzebene in ein und derselben Stellung beide Wellenlängen zu reflektieren (siehe Fig. 2), d. h. mit anderen Worten, daß ein und dieselbe Fläche eines Kriställchens in einer bestimmten Lage beide Linien des Dubletts gleichzeitig reflektieren kann. Es wird sich also die Debye-Scherrer-Linie einer Netzebene, für welche die Bedingung Öffnungswinkel des Primärbündels $\varphi \geqq {}^1/_2\,(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ erfüllt ist, aus einer Anzahl Dubletts zusammensetzen. Der Abstand der beiden Dublettlinien voneinander ergibt sich zu $\psi = {}^1/_2\,(\vartheta_2 - \vartheta_1)$. In diesem Falle ist also der Abstand beider Dublettlinien nur die Hälfte des Dublettabstandes bei Verwendung in parallelem Licht.

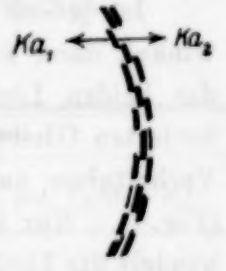


Fig. 2a. Debye-Scherrer-Linie mit Gerlachaufspaltung bei grobem Korn.

Nach ihrem Entdecker wollen wir diese Art der Aufspaltung die Gerlachaufspaltung[1]) nennen. Selbstverständlich kann diese Art von Dublettaufspaltung nur bei hinreichend grobem Korn sichtbar gemacht werden, d. h. wenn eine Korngröße vorliegt, welche bereits die Ursache einer diskontinuierlich verlaufenden Debye-Scherrer-Linie ist. Die beiden äußersten Ränder einer solchen Linie werden sich aus Reflexionen zusammensetzen, welche keine Dublettaufspaltung zeigen, denn diese Re-

[1]) W. Gerlach, Phys. ZS. **22**, 557, 1921; vgl. dazu F. Kirchner, ebenda **23**, 114, 1922.

flexionen rühren von Kriställchen her, welche so gelagert sind, daß sie entweder nur die α_1- oder die α_2-Linie reflektieren können (Fig. 2a). Dagegen wird die Mitte der Linie aus Reflexionen bestehen, welche die Gerlachaufspaltungen zeigen. Die mittlere Zone der Linie, welche sich aus Gerlachdubletts zusammensetzt, wird gegenüber den Rändern, welche aus Einzelreflexen bestehen, an Breite zunehmen, je konvergenter das Primärbündel ist, d. h. je größer der Öffnungswinkel φ gegen $^1/_2 \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ ist.

Gehen wir zu feinem Korn über, dann wird infolge der Häufigkeit von Einzelreflexionen und Gerlach-Dubletts die diskontinuierliche Debye-Scherrer-Linie kontinuierlich werden. Es wird jedoch keinerlei $\alpha_1 - \alpha_2$-Aufspaltung wie im Falle des parallelen Lichtes eintreten (wie in Fig. 1a), da hier die Einzelreflexionen und Gerlachdubletts das gesamte Gebiet zwischen den extremen α_1- und α_2-Reflexionen ausfüllen. Lediglich bei dem Grenzgebiet $(\vartheta_2 - \vartheta_1) > \varphi \geqq {}^1/_2 (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ wird bei feinem Korn eine Aufspaltung sichtbar sein, welche aber den Linienabstand $\psi \leqq {}^1/_2 (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ besitzt, während die Dublettaufspaltung im parallelen Lichte immer $\psi = (\vartheta_2 - \vartheta_1)$ ist.

Ist jedoch der Öffnungswinkel kleiner als die Differenz der Gleitwinkel, dann kann naturgemäß ein und dasselbe Kriställchen nur eine der beiden Linien reflektieren, und zwar jene, welche unter dem geforderten Gleitwinkel zum Primärstrahl steht. Es treten jetzt dieselben Verhältnisse auf, wie sie früher für paralleles Licht diskutiert wurden (Fig. 1). Nur ist entsprechend der Konvergenz des einfallenden Primärbündels die Linie etwas breiter als bei parallelem Lichte. Es werden also wie bei parallelem Lichte beide Wellenlängen der α_1- und α_2-Strahlung an verschiedenen Kristallflächen reflektiert. Liegt ein sehr kleines Korn vor, dann werden die beiden Reflexionen kontinuierliche Linien ergeben, während bei grobem Korn sich die beiden kontinuierlichen Linien wieder zu einer Anzahl von Einzelreflexen auflösen, die aber nur im günstigen Falle sich den Reflexionen der α_1- und α_2-Strahlung zuordnen lassen. Diese Einzelreflexe zeigen aber nunmehr keinerlei Gerlachaufspaltung, da ja die Reflexionsbedingung für diese nicht erfüllt ist.

Bei den vorliegenden Betrachtungen ist vorausgesetzt, daß die Gitterkonstante des reflektierenden Kristalls stets konstant ist. Schwankungen der Gitterabstände werden entsprechend dem Braggschen Gesetz Schwankungen der Gleitwinkel hervorrufen. Sind die Schwankungen der Gitterkonstanten klein, dann wird die dadurch bedingte Verbreiterung der entsprechenden Interferenzlinien nur indirekt meßbar sein. Dies ist z. B. der Fall, wenn infolge von kleinen Unregelmäßigkeiten im Gitter die Inter-

ferenzlinien des Debye-Scherrer-Diagramms so weit verbreitert werden, daß das $K\alpha$-Dublett verwaschen erscheint. Van Arkel[1]) zeigte, daß die Aufspaltung einer verwaschenen Debye-Scherrer-Linie zu einem scharfen $K\alpha_1$—α_2-Dublett eintritt, wenn infolge von Wärmebehandlungen des untersuchten Präparats die Unregelmäßigkeiten im Gitter weitgehend zurückgegangen oder verschwunden sind. Es kann mithin die Aufspaltung einer verwaschenen Debye-Scherrer-Linie zu einem scharfen Dublett als Reagens auf geringfügige Unregelmäßigkeiten im Gitter benutzt werden. Wir wollen daher die Aufspaltung einer verwaschenen Debye-Scherrer-Linie zu ihrem $K\alpha$-Dublett als Arkelaufspaltung bezeichnen. Nach den im vorangehenden besprochenen Bedingungen wird man eine Arkelaufspaltung aber nur dann deutlich beobachten, wenn feines Korn des Präparats vorliegt, welches eine kontinuierlich verlaufende Debye-Scherrer-Linie gibt, und nur, wenn paralleles Licht und konvergentes Licht vorhanden ist, dessen Öffnungswinkel kleiner als die Differenz der beiden Gleitwinkel für die α_1- und α_2-Strahlung ist. In Tabelle 2 sind für grobes und feines Korn die möglichen Aufspaltungsfälle für verschiedene Konvergenz des Primärbündels festgelegt.

Tabelle 2. (Vgl. Fig. 3.)

Korngröße des Präparats	Öffnungswinkel φ des Primärbündels		
	$\varphi \geqq (\vartheta_2 - \vartheta_1)$	$(\vartheta_2 - \vartheta_1) > \varphi \geqq {}^1/_2 (\vartheta_2 - \vartheta_1)$	$\varphi < {}^1/_2 (\vartheta_2 - \vartheta_1)$
Feines Korn mit kontinuierlicher Debye-Scherrer-Linie	1. Keine Aufspaltung $\psi = 0$	3. Variable Aufspaltung $0 < \psi \leq {}^1/_2 (\vartheta_2 - \vartheta_1)$	5. Arkelaufspaltung $\psi = (\vartheta_2 - \vartheta_1)$
Grobes Korn mit diskontinuierlicher Debye-Scherrer-Linie	2. Gerlachaufspaltung $\psi = {}^1/_2 (\vartheta_2 - \vartheta_1)$	4. Teilweise Gerlachaufspaltung, teilweise Arkelaufspaltung	6. Keine Gerlachaufspaltung, nur Arkelaufspaltung

ψ ist jenes Gebiet, in welchem weder α_1- noch α_2-Reflexionen auftreten, d. h. der auf dem Film vermeßbare Abstand der α_1- und α_2-Linie.

Nur wenn die Bedingung im Falle 5 erfüllt ist, ist der Arkeleffekt zu beobachten. Alle anderen Fälle müssen als Reagens auf Gitterunregelmäßigkeiten ausscheiden, denn bei 1 erhält man überhaupt keine Aufspaltung, bei 3 eine veränderliche Aufspaltung, welche im günstigsten

[1]) E. van Arkel, Physica **5**, 208, 1925.

Falle halb so groß ist wie die Arkelaufspaltung. Bei 2 haben wir den Gerlacheffekt, bei 4 den Gerlacheffekt neben dem Arkeleffekt und bei 6 nur den Arkeleffekt. Bei grobem Korn ist die Zuordnung der Einzelreflexe zu dem α_1- und α_2-Gebiet manchmal mit Schwierigkeiten verbunden, weshalb wir die Fälle 2, 4 und 6 bei der Beobachtung von Gitterunregelmäßigkeiten ausschalten wollen.

Die Gerlach- und die Arkelaufspaltung haben also zwei vollkommen verschiedene geometrische und optische Ursachen. Die Gerlachaufspaltung kommt dadurch zustande, daß ein einziges Kriställchen im konvergenten Licht beide Wellenlängen der α_1- und α_2-Strahlung reflektiert, während die Arkelaufspaltung nur dann zustande kommen kann, wenn die α_1- und α_2-Strahlung von zwei verschiedenen Kristallen reflektiert wird. Für die Gerlachaufspaltung ist die Konvergenz des Primärbündels maßgebend, für die Arkelaufspaltung ist die Konvergenz des Primärbündels nicht mehr maßgebend, sobald die Bedingung $\varphi < {}^1/_2(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ erfüllt ist. Die Arkelaufspaltung würde auch bei streng parallelem Licht eintreten, die Gerlachaufspaltung ist nur bei konvergentem Lichte möglich, wenn $\varphi \geqq {}^1/_2(\vartheta_2 - \vartheta_1)$.

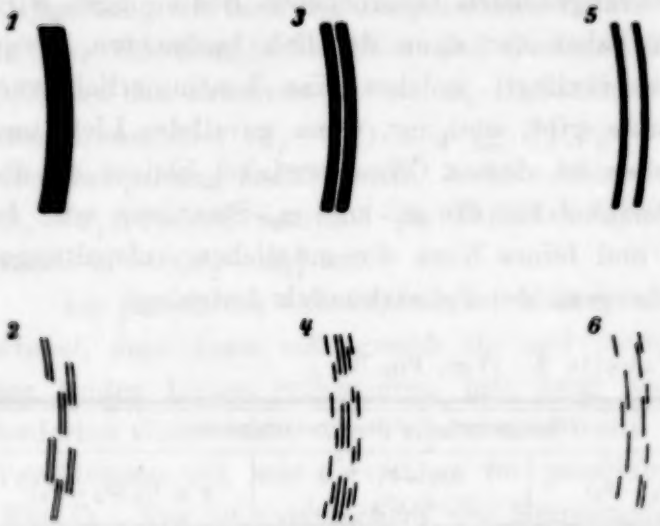


Fig. 3. Linienbreite bei verschiedener Korngröße und verschieden konvergentem Primärlicht (vgl. Tabelle 2).

Betrachten wir ein Debye-Scherrer-Röntgenogramm, dann werden im Röntgenogramm eine Anzahl von Linien sein, für welche die Bedingung $\varphi \geqq {}^1/_2(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ erfüllt ist und eine Anzahl von Linien, für welche die Bedingung $\varphi < {}^1/_2(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ erfüllt ist. Mit zunehmendem Gleitwinkel wird also auch einmal ein Punkt erreicht sein, wo die Differenz der Gleitwinkel für die α_1- und α_2-Strahlung größer wird als der Öffnungswinkel des konvergenten Primärbündels. Bei unseren Versuchsbedingungen ist dieser Fall bei der (400)-Linie des Wolframs erreicht.

Dieser Punkt ist weitgehend von der Versuchsanordnung abhängig. Arbeiten wir mit sehr kleiner Blende und mit punktförmigem Brennfleck, dann werden schon Linien mit kleinem Gleitwinkel den Arkeleffekt

zeigen. Blenden wir dagegen sehr schlecht aus und haben mit einer sehr großen Wanderung des Brennfleckes zu rechnen[1]), dann kann unter Umständen keine einzige Linie den Arkeleffekt zeigen.

Nach Arkel ist die Aufspaltung des $K\alpha$-Dubletts einer Röntgenlinie ein Zeichen für ein vollkommen normales Gitter, dagegen die Nichtaufspaltung des $K\alpha$-Dubletts ein Zeichen für ein deformiertes Gitter. Wollen wir dieses Reagens bei unseren Deformationsbetrachtungen benutzen, dann dürfen wir mithin nur jene Linien berücksichtigen, welche nach den oben abgeleiteten geometrischen und optischen Bedingungen den Arkeleffekt zeigen, für welche also $\varphi < {}^1/_2\,(\vartheta_2 - \vartheta_1)$ (Tab. 2, Fall 5).

Fig. 4. Debye-Scherrer-Diagramm eines kalt gezogenen Wolframdrahtes. [Keine Aufspaltung der (400)-Linie.]

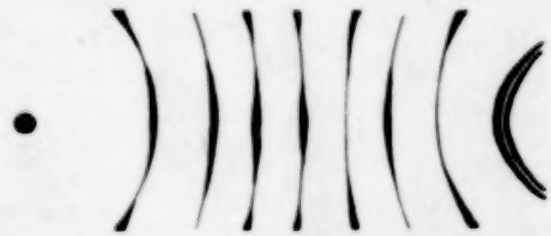


Fig. 5. Debye-Scherrer-Diagramm eines kalt gezogenen und dann getemperten Wolframdrahtes. [Arkelaufspaltung der (400)-Linie.]

Fig. 6. Debye-Scherrer-Diagramm eines rekristallisierten Wolframdrahtes. [Die Linien (110) bis (321) zeigen Gerlachaufspaltung.]

Nach Arkel bedeutet eine Verwaschung des $K\alpha$-Dubletts eine Gitterdeformation von 0,2 Proz. der Gitterkonstanten. Versuche hatten gezeigt, daß gezogene Wolframdrähte das $K\alpha$-Dublett der (400)-Linie verwaschen zeigen, daß aber beim Ausglühen auf eine bestimmte Temperatur das $K\alpha$-Dublett scharf aufspaltet. Es läßt sich mithin im Debye-Scherrer-Diagramm das Ausglätten eines deformierten Gitters sichtbar machen. Weiter kann im Debye-Scherrer-Diagramm sichtbar gemacht werden, wenn bei der Rekristallisation eine bestimmte Korngröße überschritten wird. Bei diesem Punkte wird die früher kontinuierlich verlaufende Debye-Scherrer-Linie diskontinuierlich. Bei unserer Versuchsanordnung liegt dieser Punkt bei etwa $5\,\mu$, d. h., wenn infolge von Kornwachstum das Korn eine Größe von $5\,\mu$ überschreitet, löst sich die früher kontinuierliche

[1]) Besonders bei Gasentladungsröhren wandert der Brennfleck sehr stark.

Debye-Scherrer-Linie zu einer diskontinuierlichen Linie auf. Von Einfluß auf diesen Punkt ist die Größe der durchleuchteten Oberfläche des Präparats und der Kameraradius sowie die Härte der verwendeten Strahlung (Konstanten unserer Apparatur: Kupferstrahlung, Kameraradius 26,9 mm, Blende 1,5 mm).

In Fig. 4 bis 6 sind schematisch die Röntgenbilder wiedergegeben, wie wir sie bei unserer Versuchsanordnung zu erwarten haben. In Fig. 4 ist das schematische Bild eines gezogenen (also feinkristallinen) Drahtes ohne Dublettaufspaltung wiedergegeben. Fig. 5 zeigt denselben Draht, nachdem durch Tempern die Dublettaufspaltung der (400)-Linie eingetreten ist. Fig. 6 zeigt das schematische Röntgenbild des rekristallisierten (also grobkristallinen) Drahtes. Fig. 7 und 8 sind Vergrößerungen der den Fig. 5 und 6 entsprechenden Originalaufnahmen. Das charakteristische an den einzelnen Figuren ist, daß in Fig. 4 die (400)-Linie diffus verläuft, dagegen in Fig. 5 aufgespalten ist (Arkelaufspaltung). In Fig. 6 ist infolge von Kornwachstum die früher kontinuierlich verlaufende Linie diskontinuierlich geworden. Sämtliche Linien von (110) bis (321) zeigen die Gerlachaufspaltung. Dagegen zeigt die (400)-Linie diese nicht, sondern die Arkelaufspaltung.

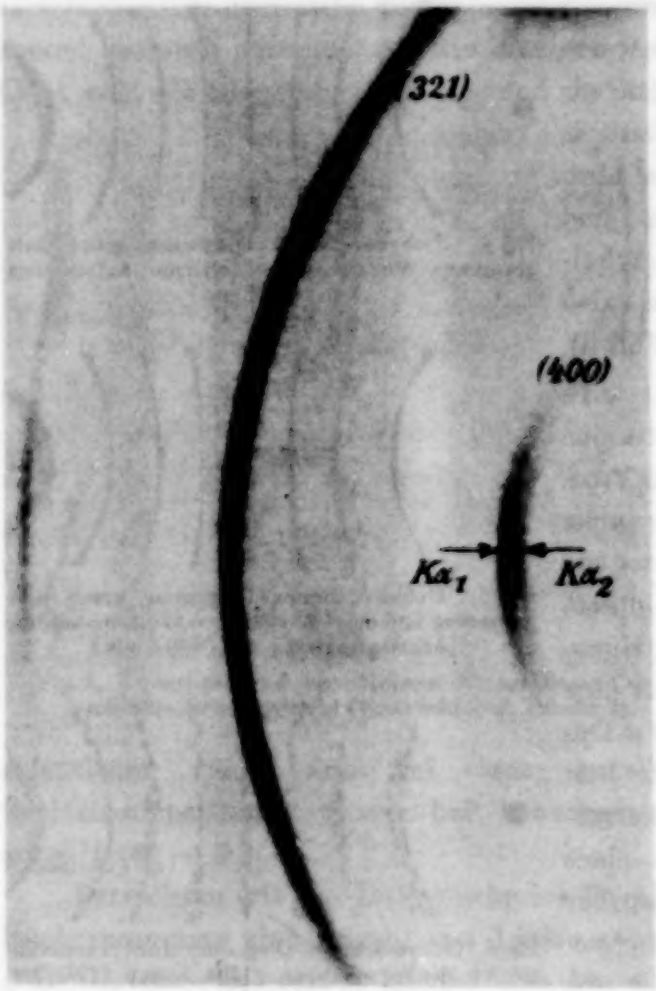


Fig. 7 Vergrößerung einer Debye-Scherrer-Aufnahme mit Arkelaufspaltung.

Um den Arkeleffekt zum Nachweis von Unregelmäßigkeiten im Raumgitter verwenden zu können, müssen die Versuchsbedingungen bei einer Versuchsserie stets konstant gehalten werden, d. h. es muß mit gleichem

Blendendurchmesser, gleicher Röntgenintensität und gleicher Entwicklungszeit der Filme gearbeitet werden, um von störenden Nebeneffekten, welche den Arkeleffekt verschleiern könnten, frei zu sein. Noch größeren Versuchsfehlern scheint der Gerlacheffekt unterworfen zu sein, denn hier spielt auch die Wanderung des Brennfleckes in der Röntgenröhre eine große Rolle. Wir haben daher davon abgesehen, den Gerlacheffekt als Reagens auf Gitterstörungen heranzuziehen, und wir haben im folgenden experimentellen Teil lediglich mit dem Arkeleffekt gearbeitet.

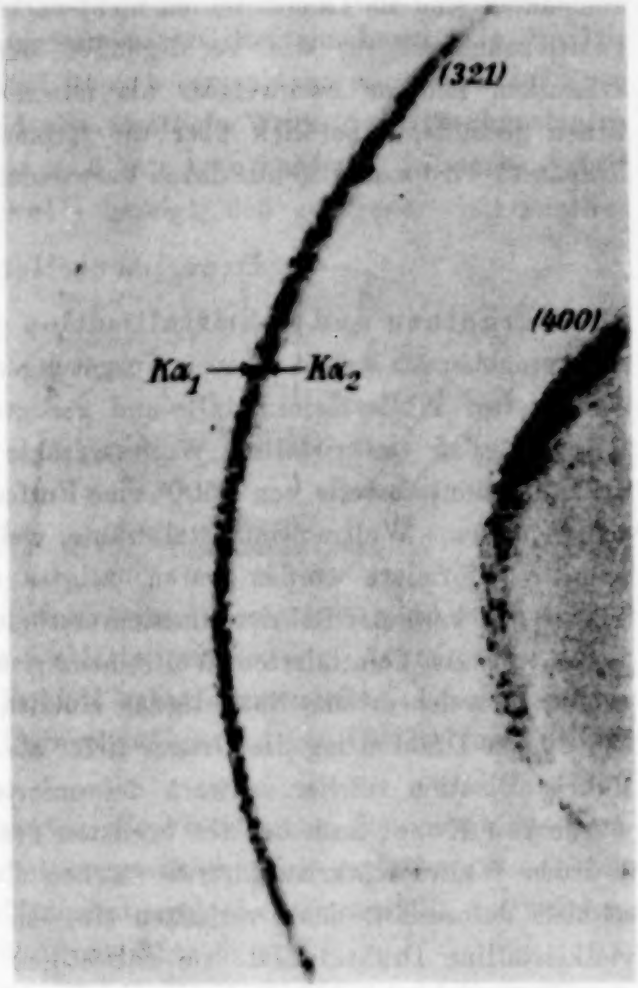


Fig. 8. Vergrößerung einer Debye-Scherrer-Aufnahme mit Gerlachaufspaltung.

Wenn wir die Frage aufwerfen, ob das Debye-Scherrer-Diagramm und damit auch das Drehdiagramm oder das Laue-diagramm ein besseres Reagens auf Gitterverlagerungen ist, so müssen wir berücksichtigen, daß nach beiden Verfahren verschiedene Tatsachen sichtbar gemacht werden können. Mit Hilfe des Debye-Scherrer-Verfahrens können wir unter den oben entwickelten Gesichtspunkten Schwankungen der Gitterkonstanten von 0,2 Proz. leicht nachweisen. Außerdem können wir unter Verwendung der Debye-Scherrer-Apparatur die Struktur der Oberfläche eines Präparats sichtbar machen und durch partielles Abätzen des Präparats selbst auch die Struktur bestimmter Innenschichten im Röntgenogramm sichtbar machen[1]). Denn infolge des hohen Absorptionskoeffizienten des Wolframs und der verwendeten weichen Kupferstrahlung

[1]) Vgl. dazu K. Becker, Vorstehende Arbeit.

werden nur Oberflächenschichten von 10 μ zur Reflexion gebracht. Mit Hilfe des Laueverfahrens können wir dagegen mit einer Aufnahme einen summarischen Überblick über die Lagen der Gitterteilchen im ganzen Draht gewinnen. Denn vermöge der viel härteren Strahlung, welche beim Laueverfahren verwendet wird, werden Präparate von der Dicke, wie wir sie verwendeten (bis 300 μ), vollkommen durchstrahlt und sowohl die Rand- als auch die Kernpartien zur Reflexion gebracht. Schwankungen der Gitterkonstanten sind im Laueverfahren nicht nachweisbar, dagegen sind kleine Positionsänderungen, wie Verbiegungen oder Verdrehungen von Einkristallen, leichter nachweisbar als im monochromatischen Diagramm. Einen gesamten Überblick über die Geometrie des zu untersuchenden Präparats wird man also nur durch Verwendung beider Verfahren erhalten.

II. Experimenteller Teil.

Vergütung und Rekristallisation von Wolframdrähten. In einer eingehenden Arbeit über die Vergütung und Rekristallisation schwach deformierter Wolframeinkristalle und gezogener Vielkristalldrähte zeigte Koref[1]), daß vielkristalline Wolframdrähte schon unterhalb ihrer Rekristallisationsschwelle von 1500° eine Entfestigung bei etwa 700° beobachten lassen. Wolframeinkristalldrähte, welche bis 70 Proz. ihres Querschnitts deformiert worden waren, zeigten ebenfalls eine Entfestigung, welche mit keinerlei Rekristallisationserscheinungen verbunden war. Bei diesen schwach deformierten Wolframeinkristallen liegt das Temperaturgebiet, in welchem eine Entfestigung eintritt, zwischen 2000 und 2500°. Bei dicken Drähten lag die Grenze tiefer als bei dünnen Drähten. Eine Rekristallisation solcher schwach deformierten Wolframeinkristalldrähte wurde von Koref auch bei den höchsten Temperaturen nicht beobachtet. Wurden Wolframeinkristalldrähte stärker als etwa 70 Proz. ihres Querschnitts deformiert, dann verhalten sie sich wie gewöhnliche gezogene, vielkristalline Drähte, d. h., sie entfestigen nach kurzem Tempern bei etwa 700° und rekristallisieren bei 1500°. Die Entfestigung nach kurzem Tempern in einem Temperaturgebiet, in welchem noch keinerlei Rekristallisation zu beobachten ist, wurde von Koref als Kristallvergütung bezeichnet.

Das Auftreten der Arkelaufspaltung im Debye-Scherrer-Röntgenogramm bietet ein Hilfsmittel, Gitterdeformationen zwischen 0,2 und 0,05 Proz. der Gitterkonstanten messen zu können. Weisen im Röntgeno-

[1]) F. Koref, ZS. f. Metallk. **17**, 213, 1925.

gramm jene Linien, welche gemäß der im ersten Teile festgelegten Bedingung befähigt sind, die Arkelaufspaltung zu zeigen, dieselbe auf, dann können wir aussagen, daß das Gitter keinerlei Deformationen aufweist, welche mehr als 0,05 Proz. der Gitterkonstante betragen. Ein solches Gitter wollen wir als normal bezeichnen. Tritt aber der Fall ein, daß (selbstverständlich nach Berücksichtigung aller möglichen Fehlergrenzen) eine Linie, welche zur Arkelaufspaltung befähigt ist, diese nicht zeigt, mit anderen Worten, beide Dublettlinien diffus zu einer einzigen verlaufen, dann können wir ein deformiertes Gitter annehmen (Fig. 9). Die Diskontinuitäten innerhalb des Gitters betragen dann mindestens 0,2 Proz. der Gitterkonstanten. Es sind also sämtliche Werte der Gitterkonstanten zwischen $a = 3{,}155$ Å und $a = 3{,}149$ Å vorhanden. In seiner Arbeit über diesen Effekt hatte Arkel[1]) gezeigt, daß gezogene, vielkristalline

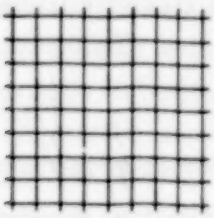


Fig. 9a.
Normales Gitter.

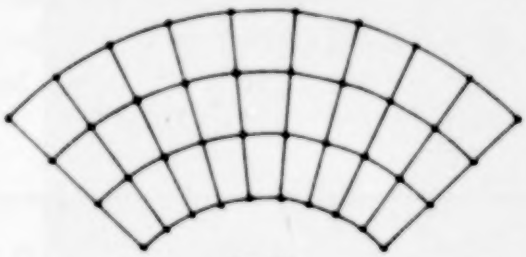


Fig. 9b.
Deformiertes Gitter.

Wolframdrähte (über deren Reinheitsgrad nichts angegeben worden war) eine Verwaschung des $K\alpha$-Dubletts zeigten, daß aber nach kurzem Tempern bei 900° das $K\alpha$-Dublett scharf hervortritt. Es sind mithin bei dieser Temperatur die Unregelmäßigkeiten des Gitters zum größten Teile verschwunden.

Unsere Versuche bezweckten die Feststellung, inwieweit das Temperaturgebiet, bei der sich röntgenographisch die Ausglättung des Gitters bemerkbar macht, mit jenem Temperaturgebiet zusammenfällt, bei welchem Koref die Vergütung der Wolframdrähte feststellte.

1. Vielkristalldrähte. Bei Vielkristalldrähten war die röntgenographisch nachweisbare Ausglättung des Gitters, d. h. jene Temperatur, bei welcher die Arkelaufspaltung eintritt, sowie die röntgenographisch nachweisbare Rekristallisationsschwelle, d. h. jene Temperatur, bei welcher die kontinuierliche Debye-Scherrer-Linie anfängt diskontinuierlich zu werden, weitgehend von der Reinheit der untersuchten Präparate abhängig, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

[1]) E. van Arkel, l. c.

Tabelle 3.

Verunreinigung des Wolframdrahtes	$K\alpha$-Aufspaltung °C	Rekristallisationsschwelle °C
0,75 Proz. ThO_2	900	1400
1,5 Proz. ThO_2	1000	2000
Spuren von Alkali und SiO_2	700	1100
Keine Verunreinigung	600	800

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß bei vielkristallinen Drähten die röntgenographisch feststellbare Gitterausglättung mit der Vergütung zusammenfällt und daß diese, ebenso wie die Rekristallisationsschwelle, eine Funktion des Reinheitsgrades der verwendeten Drähte ist.

2. Schwach deformierte Wolframeinkristalle. Für die folgenden Versuche wurden größtenteils Pintschdrähte mit etwa 1 bis 2,5 Proz. ThO_2 verwendet. Nur in einem besonders angeführten Falle wurde ein Kristalldraht verwendet, welcher durch Rekristallisation eines vielkristallinen, aus reinem Wolfram bestehenden Drahtes erzeugt worden war.

Tabelle 4.

Draht	gezogen von	gezogen auf	$K\alpha$-Dublett	Scharfe Aufspaltung[1]) des $K\alpha$-Dubletts bei
PD	100 μ	70 μ	verwaschen	2500°, Kornwachstum nicht nachweisbar bis 3100°
PD	100	70	„	2000°, Kornwachstum an den Randpartien bei 3000°
PD	100	90	wenig verwaschen	3000°, Kein Kornwachstum bis 3100°
PD	70	50	verwaschen	2000°, Beginn der Aufspaltung bei 1500°, bei 2000° sehr scharf
PD	300	270	„	1500°, Kornwachstum am Rande bei 3100°
PD	300	285	wenig verwaschen	2000°, „ „ „ „ 3000°
PD	300	200	stark verwaschen	1000°, „ „ „ „ 2500°
KD	96	70	wenig verwaschen	2000°, „ „ „ „ 3100°
PD	300	90	stark verwaschen	1000°, „ „ 2000°

PD = Pintschdraht; *KD* = Kristalldraht.

Alle die bis 30 Proz. des Durchmessers gezogenen Drähte zeigen von vornherein keine so starke diffuse Verwaschung des $K\alpha$-Dubletts wie vielkristalline gezogene Drähte und wie jene Einkristalldrähte, die um mehr als 30 Proz. gezogen worden waren. Eine Durchschnittsverminderung bis 30 Proz. hat also noch keine so weitgehende Gitterverlagerung zur Folge, wie sie uns sonst bei gezogenen Drähten entgegentritt. Doch ist bei

[1]) Die Temperaturangaben beziehen sich auf eine halbstündige Temperungszeit und Celsiusgrade.

allen angeführten Drähten eine Deformation sichtbar, denn beim Tempern bei 1500 bis 2500° wird in allen Fällen das $K\alpha$-Dublett schärfer. Drähte, welche um 30 Proz. des Durchmessers gezogen worden sind, zeigen eine stärkere Verwaschung des Dubletts in ungetempertem Zustand als jene, welche nur um 5 bis 10 Proz. des Durchmessers gezogen worden sind. Wir sehen aus Tabelle 4 somit auch bei schwach deformierten Pintschdrähten, daß die Temperatur, bei welcher die Ausglättung des Gitters erfolgt mit jener Temperatur, bei welcher nach Koref die Vergütung der Drähte erfolgt, parallel geht. So führt Koref als Beispiel einen Draht an, welcher von 70 auf 52 μ gezogen wurde und dessen Reißfestigkeit von 133 kg/qmm nach 10 Minuten langem Tempern bei 2100° auf 119 kg/qmm zurückging. Wir haben bei einem gleich behandelten Draht die scharfe Aufspaltung des $K\alpha$-Dubletts bei 2000° festgestellt, nachdem der Draht 10 Minuten getempert wurde.

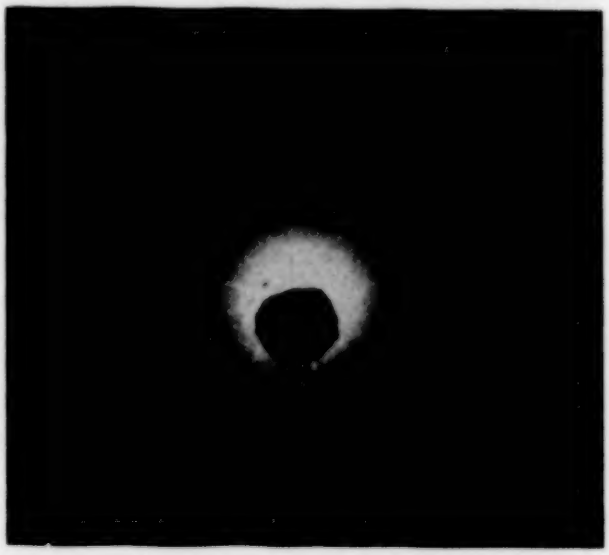


Fig. 10. Lauediagramm eines von 100 μ auf 90 μ gezogenen Pintschdrahtes. (Ungeglüht.)

Die Abhängigkeit der Ausglättungstemperatur von der Drahtdicke tritt bei unseren röntgenographischen Versuchen in derselben Weise in Erscheinung, wie die Abhängigkeit der Vergütungstemperatur von der Drahtdicke bei den Korefschen Versuchen. Wir können mithin auch bei schwach deformierten Wolframeinkristallen annehmen, daß die Gitterausglättung und die Kristallvergütung dieselbe Erscheinung ist: es genügt mithin zur Erklärung der Vergütung die Annahme, daß die Entfestigung durch den Rückgang der Gitterdeformationen bei der Vergütungstemperatur bewirkt wird.

Über den Gleitmechanismus im Sinne der Tammanschen Translationshypothese, welcher bei geringen Deformationen von Einkristallen vor sich geht, können wir ebenfalls aus dem Röntgenbild verschiedene Aussagen machen. In allen Fällen hatte sich gezeigt, daß durch das Ziehen des Einkristalls unter mehr als 5 Proz. Durchmesserverminderung ein weitgehender Gleitmechanismus im Einkristall ausgelöst worden war. Es

konnte in keinem Falle weder nach dem Laueverfahren noch nach dem Debye-Scherrer-Verfahren eine ungestörte Einkristallstruktur der gezogenen Drähte nachgewiesen werden. Auch die Lauebilder, welche uns einen Gesamtüberblick über die Lagenhäufigkeit der Kristallite im Drahte geben sollte, zeigten stets den sogenannten Asterismus, und die Debye-Scherrer-Röntgenogramme ähnliche Bilder, wie wir sie bei gewöhnlichen gezogenen polykristallinen Drähten kennen (Fig. 10 und 11). Bis auf einen einzigen Fall war aus den Röntgenogrammen ersichtlich, daß sich beim Gleitvorgang sehr viele und sehr kleine Gleitpakete ausgebildet haben müssen. Die kleinsten Gleitpakete, welche im Debye-Scherrer-Röntgenogramm als reflektierende Teilchen zur Wirkung kamen,

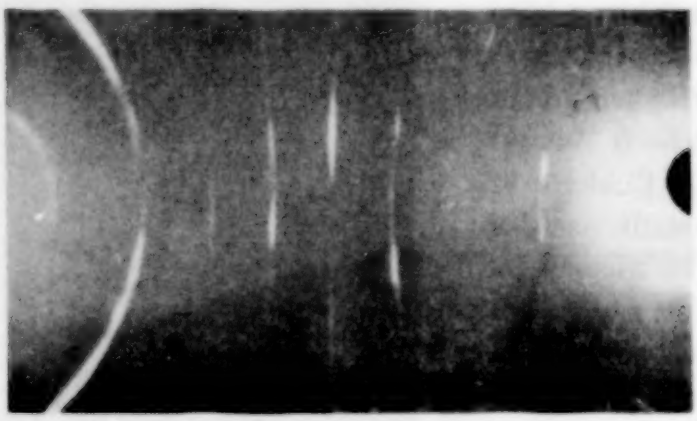


Fig. 11. Debye-Scherrer-Diagramm eines von 100 μ auf 90 μ gezogenen Pintschdrahtes nach halbstündigem Tempern bei 3000° C.

müssen kleiner als 1 μ sein. Daß aber andererseits die gezogenen Pintschdrähte lediglich in Gleitpakete, nicht aber in Einzelkörner mit definierten Korngrenzen zerfallen waren, ergibt sich daraus, daß 1. im metallographischen Schliff keinerlei Korngrenzen nachweisbar sind, 2. beim Anätzen der Drähte scharfe Kanten sichtbar werden, wie sie auch Koref[1]) in seiner Arbeit angibt, und 3. daß keinerlei Rekristallisation selbst beim Tempern bis 3000° auftrat. Wohl zeigten manche der Drähte beim mehrstündigen Tempern auf 3100° im Röntgenogramm Anzeichen eines Kornwachstums. Dies war jedoch in allen diesen Fällen darauf zurückzuführen, daß beim Ziehprozeß die Oberfläche überbeansprucht worden war und infolgedessen in kleinen Randzonen sich Teilchen aus dem Einkristallverband herausgelöst hatten und Einzelkörner mit definierten Korngrenzen bildeten. In solchen Fällen konnte eine Rekristallisation der Randzone

[1]) F. Koref, l. c.

eintreten. Wurde jedoch die Randzone abgeätzt, dann trat auch bei dicken Drähten keinerlei nachweisbare Rekristallisation ein. Röntgenographisch unterscheidet sich ein um etwa 30 Proz. gezogener Pintschdraht nicht von einem gewöhnlichen vielkristallinen Draht mit Ziehstruktur.

In einem Falle, wo ein 300 μ dicker Pintschdraht um 5 Proz. des Durchmessers gezogen worden war, zeigte das Lauephotogramm, daß sich beim Gleitvorgang im Gegensatz zu den anderen beobachteten Drähten nur wenige, aber dafür große Gleitpakete gebildet hatten (Fig. 12). Das Lauebild zeigte ähnliche Deformationen an, wie sie von Leonhardt[1]) mathematisch abgeleitet und gedeutet worden sind. Das Debye-Scherrer-Röntgenogramm dieses Drahtes ergab ein ähnliches Bild wie bei den anderen untersuchten Drähten (Fig. 13). Im Metallmikroskop unterschied sich dieser Draht nicht von den anderen Drähten.

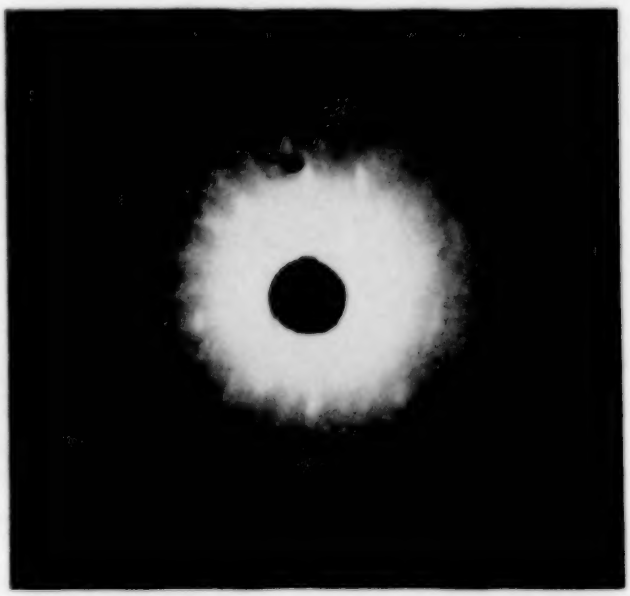


Fig. 12. Lauediagramm eines von 300 μ auf 285 μ gezogenen Pintschdrahtes. (Ungeglüht).

Nach der von Gross[2]) und Koref[3]) entwickelten Theorie sind die Gleitpakete eines schwach deformierten Pintschdrahtes durch Gleitflächenblockierung fest ineinander verschweißt. Röntgenographisch können wir nicht zwischen einem Gleitpaket und einem Kristallkorn unterscheiden. Wir können röntgenographisch nur Aussage über die Lage der kleinsten reflektierenden Teilchen in dem durchleuchteten Präparat machen. Dies ist der Grund, weshalb wir einen schwach gezogenen Pintschdraht röntgenographisch nicht von einem gewöhnlichen gezogenen Vielkristalldraht unterscheiden können, denn der charakteristische Unterschied zwischen beiden, nämlich das Vorhandensein von Korngrenzen, kann im Röntgenogramm nicht sichtbar gemacht werden. Andererseits

[1]) J. Leonhardt, ZS. f. Kristallographie **61**, 100, 1925.
[2]) R. Gross, ZS. f. Metallk. **16**, 18, 1924.
[3]) F. Koref, l. c.

können wir aber über die Geometrie der gezogenen Pintschdrähte mit Sicherheit aussagen, daß schon bei einer geringen Deformation der Gleitmechanismus so stark einsetzt, daß ein um 30 Proz. gezogener Pintschdraht dieselbe geometrische Anordnung der Gleitpakete (als kleinste reflektierende Teilchen) zeigt, wie in einem gewöhnlichen gezogenen Draht die Kristallite (als kleinste reflektierende Teilchen) angeordnet sind. Beträgt der Deformationsgrad weniger als 30 Proz. des Durchmessers, dann haben die Gleitpakete noch nicht die symmetrischen Endlagen erreicht wie bei einer idealen Ziehstruktur. Das heißt, die Drahtachse fällt noch nicht mit der [110]-Richtung zusammen, sondern es ist eine gewisse Streuung zwischen der [110]-Richtung und Drahtachse vorhanden, welche aber mit zunehmendem Deformationsgrad abnimmt und bei 30 Proz.

Fig. 13 Debye-Scherrer-Diagramm eines von 300 μ auf 285 μ gezogenen Pintschdrahtes. (Ungeglüht.)

Durchmesserverringerung den Wert von etwa 3 bis 5° wie bei gewöhnlichen gezogenen Drähten erreicht.

Bemerkenswert erscheint, daß auch nach Ausglättung des Raumgitters und der dadurch bedingten Entfestigung der verformte Einkristall bei der röntgenographischen Untersuchung nicht als Einkristall erscheint und eine zwei Stunden lange Temperung bis 3100° C keine Rekristallisation zum unverlagerten Einkristall mit definierten Achsenrichtungen bewirkt. Daß die Gitterverlagerungen hauptsächlich an der Randzone stattfinden, soll folgender Versuch zeigen: Ein Pintschdraht von 300 μ wurde auf 200 μ Durchmesser gezogen und dann auf 145 μ Durchmesser abgeätzt. Während er vor dem Abätzen in ungetempertem Zustand eine vollkommene Verwaschung des $K\alpha$-Dubletts zeigte, erschien dieses nach dem Abätzen der Randzone sehr scharf. Nach Entfernung einer Schicht von 27 μ war also keinerlei Veränderung der Gitterkonstanten mehr zu

beobachten. Doch zeigte auch der abgeätzte Draht die Verlagerung der Gleitpakete, welche auch nach zweistündigem Tempern bei 3000° C nicht verschwand. Offenbar entsprechen dieser Verlagerung noch kleine Gitterdeformationen, die aber unter der nach unserer Methode nachweisbaren Grenze von 0,05 Proz. der Gitterkonstanten liegen. Dafür spricht auch, daß die elektrische Leitfähigkeit erst weit oberhalb der Rekristallisationsschwelle wieder den Wert erreicht, den sie vor der Deformation des Drahtes besaß. Auch bei dem bereits erwähnten Draht, welcher von 300 μ auf 285 μ gezogen worden war und der im Gegensatz zu den dünnen Drähten in großen Gleitpaketen geglitten war, ergab sich nach zweistündigem Tempern bei 3000° C keinerlei sichtbare Veränderung in der Lagenhäufigkeit der Gleitpakete. Der beobachtete Unterschied im Verhalten dünner und dicker Drähte ist also darauf zurückzuführen, daß dicke Drähte in größeren Gleitpaketen gleiten, während dünne Drähte bei gleichem Deformationsgrad kleine Gleitpakete ausbilden. Wenige große Gleitpakete vermögen aber eher ihre Spannung auszulösen als viele kleine Gleitpakete. Aus diesem Grunde vergüten bei gleichem Deformationsgrad dicke Drähte eher als dünne. Auch bleibt, da die Deformation hauptsächlich an der Oberfläche sich abspielt[1]), bei dickeren Drähten der Kern gesünder als bei dünnen Drähten und übt bei der Vergütung eine impfende Wirkung auf die Oberfläche aus.

III. Allgemeine Schlußfolgerungen.

Wir haben im vorangehenden gesehen, daß die Entfestigung eines Drahtes, gleichgültig, ob Vielkristalldraht oder Einkristalldraht, durch das Verschwinden von Gitterdeformationen vollkommen erklärt werden kann. Es liegt nun nahe, zu prüfen, wieweit die Änderung anderer physikalischer Eigenschaften, wie z. B. der elektrischen Leitfähigkeit, ebenfalls durch eine Ausglättung des Kristallgitters gedeutet werden kann. Geiss und van Liempt[2]) geben eine Anzahl von experimentellen Messungen des elektrischen Widerstandes bzw. des Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Kaltbearbeitung eines Wolframdrahtes wieder. Aus den von ihnen veröffentlichten Diagrammen geht hervor, daß der durch die Kaltbearbeitung bedingte hohe Wert des Widerstandes eines gezogenen Wolframdrahtes schon nach kurzem Tempern bei 730° C abnimmt, dagegen erst nach Tempern bei

[1]) Vgl. dazu K. Becker, ZS. f. Phys. Vorstehende Arbeit.
[2]) W. Geiss und M. van Liempt, ZS. f. Metallk. **18**, 216, 1926.

2230° C seinen ursprünglichen Wert erreicht. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes wird erst nach Tempern bei 1330° C normal, beginnt jedoch schon bei 630° C zu steigen. Geiss und van Liempt glauben die Änderung der Leitfähigkeit nicht durch Gitterstörungen im rein geometrischen Sinne erklären zu können, da der elektrische Widerstand und der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes erst bei Temperaturen einem Endwert zustreben, wo schon eine weitgehende Rekristallisation des Drahtes eingetreten sein muß. Sie nehmen zur Erklärung dieser Erscheinung eine Elektronenisomerie der bearbeiteten und unbearbeiteten Metalle an.

Bei Betrachtung der von Geiss und van Liempt wiedergegebenen Diagramme zeigt sich jedoch von den Temperaturen an, bei welchen eine Ausglättung des Kristallgitters stattfindet, bis zu den Temperaturen, wo der Endwert des elektrischen Widerstandes erreicht wird, ein kontinuierlicher Übergang. Man kann ohne weiteres aus den experimentellen Werten von Geiss und van Liempt schließen, daß die Ausglättung des Kristallgitters bis 0,05 Proz. des Gitterparameters schon eine weitgehende Änderung der elektrischen Leitfähigkeit verursacht. Allerdings strebt die elektrische Leitfähigkeit erst oberhalb der Rekristallisationsschwelle ihrem Endwert zu. Andererseits können wir aber aus dem Röntgenogramm nach unserer bisherigen Methode nicht feststellen, wann die letzten Reste der Gitterverlagerung, das sind jene, welche unterhalb von 0,05 Proz. liegen, verschwinden. Da aber die elektrische Leitfähigkeit ebenso wie die Reißfestigkeit durch das ganze Temperaturgebiet hindurch, vom Beginn der Vergütung bis weit oberhalb der Rekristallisationsschwelle, einen kontinuierlichen Gang zeigt, glauben wir annehmen zu können, daß die Änderung der physikalischen Eigenschaften bei der Kaltbearbeitung lediglich eine Funktion von Kristallverlagerungen ist. Dafür spricht auch der Umstand, daß dicke Drähte bei gleichem Deformationsgrad eher die ursprüngliche elektrische Leitfähigkeit erreichen als dünne Drähte, also auch hier denselben Gang zeigen wie die Vergütung. Die Annahme einer Elektronenisomerie bei bearbeiteten und unbearbeiteten Metallen erscheint somit zur Erklärung der Änderung physikalischer Eigenschaften nicht notwendig.

Zusammenfassung.

1. Es werden die Bedingungen festgelegt, unter welchen im Debye-Scherrer-Röntgenogramm unter Verwendung der sogenannten Arkelaufspaltung eine Gitterverlagerung bis 0,05 Proz. der Gitterkonstanten

sichtbar gemacht werden kann, und die Fälle besprochen, in welchen diese Aufspaltung durch die Konvergenz des primären Röntgenstrahles verwischt wird.

2. Bei gezogenen Wolframvielkristalldrähten und schwach deformierten Einkristalldrähten läßt sich röntgenographisch der Rückgang der Gitterverlagerungen bei jenen Temperaturen nachweisen, bei welchen Koref eine Entfestigung der Drähte feststellte. Es werden bei verschiedenen Vielkristall- und Einkristalldrähten die Vergütungstemperatur und Rekristallisationsschwelle röntgenographisch bestimmt. Es wird der Unterschied zwischen einem deformierten Einkristalldraht und einem gezogenen Vielkristalldraht diskutiert.

3. Aus anderweitigen Versuchen von Geiss und van Liempt wird geschlossen, daß die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit bei der Kaltbearbeitung sich durch Gitterverlagerungen allein erklären läßt.

Herrn Direktor Dr. Skaupy, auf dessen Veranlassung die Arbeit ausgeführt wurde, sowie den Herren Dr. Hans Ewest und Dr. F. Koref und Herrn Professor R. Gross danke ich für das Interesse und die vielseitigen Ratschläge bei Ausführung dieser Arbeit.

(Aus dem I. Physikal. Institut der Universität Wien.)

Über die Natur der dielektrischen Verluste.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von K. Sinjelnikoff und Anton Walther[1]).

Von **Hans Schiller** in Wien.

(Eingegangen am 15. Februar 1927.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die von Sinjelnikoff und Walther gegebene Erklärung der Leitfähigkeitszunahme in festen Dielektriken bei hohen Feldstärken bereits früher vom Verf. diskutiert und als unzureichend erkannt worden ist. Ihre Theorie der Natur der dielektrischen Verluste ist formal identisch mit der Darstellung, die E. Schweidler von der Pellatschen Theorie gegeben hat. Die Unzulänglichkeit derselben ist aber hinreichend bekannt.

Zur Erklärung der in festen Dielektriken auftretenden anomalen Erscheinungen sind die Theorien, die auf Grund von Ansätzen von J. C. Maxwell[2]) und H. Pellat[3]) von E. Schweidler[4]) und K. W. Wagner[5]) ausgearbeitet wurden, insofern durchaus ausreichend, als sie auf Grund einiger experimentell leicht zu ermittelnder Konstanten die Möglichkeit geben, den ganzen Erscheinungskomplex formal einheitlich darzustellen. Aber auch das physikalische Bild eines inhomogenen Dielektrikums, das der Theorie von K. W. Wagner zugrunde liegt, dürfte in vielen Fällen bei den in der Technik verwendeten Isoliermaterialien realisiert sein. Eine Schwierigkeit bilden allerdings solche Dielektrika, bei denen für die Annahme von Inhomogenitäten unmittelbar keine Anhaltspunkte gegeben sind.

Wenn also neuerdings der Versuch gemacht wird, eine Theorie der dielektrischen Verluste zu geben, so kann es sich von vornherein nur darum handeln, für die Konstanten, die in die Theorien von E. Schweidler bzw. K. W. Wagner eingehen, eine neue physikalische Interpretation zu suchen. K. Sinjelnikoff und A. Walther nehmen nun in ihrer Arbeit die Vorstellung wieder auf, daß die Anomalien auf Ionenleitung zurück-

---

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 786, 1927.
[2]) Treatise I, S. 374, 1873.
[3]) Journ. de phys. **9**, 313, 1900.
[4]) Ann. d. Phys. **24**, 711, 1907.
[5]) Ann. d. Phys. **40**, 817, 1913 und Arch. f. Elektrot. **2**, 317, 1914.

zuführen seien. Da aber bekanntlich die mit Gleichspannung gemessenen Leitfähigkeiten größenordnungsmäßig zu klein sind, um die Wechselstromverluste erklärbar zu machen, so nehmen Sinjelnikoff und Walther an, daß in den technisch verwendeten Isolatoren in ähnlicher Weise eine Gegenspannung (Polarisation) auftritt, wie es A. Joffé[1]) an einigen Kristallen beobachtet hat. Die „wahre" Leitfähigkeit könnte danach die „scheinbare" ganz wesentlich übertreffen. Die bei hohen Wechselstromfrequenzen auftretenden Wärmeverluste würden die „wahre" Leitfähigkeit viel unverfälschter wiedergegeben, als die mit Gleichspannung gemessenen Werte.

Auf die Möglichkeit, derart Anomalien auch in homogenen Dielektriken erklären zu können, habe ich schon früher[2]) hingewiesen, gleichzeitig aber auch die Schwierigkeiten hervorgehoben, die der genaueren Durchführung dieser Vorstellung entgegenstehen. Sinjelnikoff und Walther wenden aber diese Auffassung unterschiedslos auf die verschiedensten Arten von technischen Dielektriken an, so auch auf paraffiniertes Papier und eine Mischung von Wachs und Kolophonium, also Isoliermaterialien, die man geradezu als Schulbeispiele für inhomogene Dielektrika im Sinne von K. W. Wagner anführen könnte.

Aber nicht nur die Anomalien, sondern auch die von H. H. Poole[3]) und von mir[4]) an einigen Dielektriken beobachtete Leitfähigkeitszunahme mit steigender Feldstärke soll nach Sinjelnikoff und Walther auf die Ausbildung einer Gegenspannung zurückzuführen sein. Diese tritt mit wachsender Feldstärke immer mehr zurück; daraus würde sich eine Zunahme der scheinbaren Leitfähigkeit ergeben. Dabei entgeht es aber den genannten Autoren, daß ich dieselbe Vorstellung in nicht weniger als drei[5]) leicht zugänglichen Arbeiten diskutiert habe. Ich habe aber mit gutem Grund diese Auffassung nicht für ausreichend gehalten, die beobachtete Leitfähigkeitszunahme zu erklären.

Die Raumladungen, von denen die Herren Sinjelnikoff und Walther so ausgiebig Gebrauch machen, wurden genauer von A. Joffé nur an Kalkspat und Quarz untersucht. Sinjelnikoff und Walther behaupten zwar, daß die dadurch bewirkte Gegenspannung in einem

---

[1]) Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.
[2]) H. Schiller, Ann. d. Phys. **81**, 88, 1926.
[3]) H. H. Poole, Phil. Mag. **32**, 112, 1916; **34**, 195, 1917; **42**, 488, 1921.
[4]) H. Schiller, ZS. f. techn. Phys. **6**, 588, 1925; Ann. d. Phys. **81**, 32, 1926.
[5]) Ann. d. Phys. **74**, 106, 1924 und die unter Anmerkung 3 angeführten Arbeiten.

„winzigen Bruchteil einer Sekunde“ bis zur Größenordnung der äußeren Spannung anwachse. Davon ist aber in der Arbeit von Joffé nichts zu finden. Soweit es sich aus den angeführten Versuchen ersehen läßt, bedarf die Ausbildung der Gegenspannung Minuten und Stunden. Für die Erscheinungen in Wechselfeldern könnte die Raumladungsausbildung aber nur dann von Belang sein, wenn sie in wesentlich kürzerer Zeit erfolgt. Darüber liegen aber bis jetzt noch keine Beobachtungen vor. Eine andere wichtige Folgerung, die Joffé aus seinen Versuchen an Kristallen zieht, wird gleichfalls von Sinjelnikoff und Walther übernommen. Nach Joffé bleibt nämlich der „wahre“ Widerstand konstant, die Abnahme des Stromes mit der Zeit wird mit der Ausbildung der Gegenspannung erklärt. Das Ohmsche Gesetz ist daher richtig folgendermaßen zu schreiben:

$$I = \frac{V - P}{R}, \tag{1}$$

worin V die angelegte Spannung, R den „wahren“ Widerstand und P die Gegenspannung bedeutet. Während nach Joffé die Ausbildung der Gegenspannung ganz allmählich erfolgt, soll sich nach der durch nichts gerechtfertigten Annahme von Sinjelnikoff und Walther der zu einer bestimmten äußeren Spannung gehörige stationäre Wert der Gegenspannung in einem Bruchteil einer Sekunde einstellen.

Es ist nun unmittelbar einleuchtend, daß man jede beliebige empirisch gefundene Abhängigkeit des Stromes von der Feldstärke formal in der Weise wiedergeben kann, daß man die Gegenspannung P in entsprechender Weise als Funktion der äußeren Feldstärke ansetzt. Nach den Versuchen von H. H. Poole und von mir hat sich ergeben, daß für Glas und Glimmer der spezifische Widerstand von der Feldstärke (Spannung/Plattendicke) näherungsweise nach der Beziehung

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\beta v} \tag{2}$$

abhängt. Hierin bedeuten ϱ_0 und ϱ die spezifischen Widerstände bei den Feldstärken o und v; β ist eine Konstante. Nach Sinjelnikoff und Walther wäre der „scheinbare“ Widerstand ϱ_0 bzw. ϱ von dem „wahren“ Widerstand wesentlich verschieden. Dieser wäre überhaupt feldstärkenunabhängig. Beziehen wir alle in (1) auftretenden Größen auf die Volumeneinheit und deuten dies durch kleine Buchstaben an, dann wird daraus:

$$i = \frac{v - p}{r}. \tag{3}$$

Hierin ist r der „wahre" spezifische Widerstand. Durch Einsetzen von (2) in (3) erhält man

$$p = p(v) = v\left(1 - \frac{r}{\varrho_0}\, e^{\beta v}\right) \tag{4}$$

oder, da (2) nur angenähert gilt, allgemeiner

$$p = v\left[1 - \frac{r}{\varrho_0} f(v)\right]. \tag{5}$$

Naturgemäß kann p niemals negativ werden; dies würde ja bedeuten, daß die Gegenspannung im Sinne der angelegten Spannung wirkt. An verschiedenen Glimmersorten wurde aber von Poole und von mir festgestellt, daß sich durch Anwendung entsprechend hoher Feldstärken Leitfähigkeiten erzielen lassen, welche die bei niederen Feldstärken gemessenen tausendfach übertreffen. Setzt man also $f(v) = 1000$, dann folgt daraus $\varrho_0 > 1000\, r$; bei geringen Spannungen würde der „scheinbare" Widerstand über tausendfach größer sein als der wahre. Man müßte annehmen, daß in kürzester Zeit der unmittelbar nach Anlegen einer Spannung lineare Spannungsabfall im Dielektrikum in der Weise verzerrt wird, daß die Feldstärke im Innern des Dielektrikums auf weniger als ein Promille ihres Anfangswertes herabsinkt, während fast die ganze Spannung in unmittelbarer Elektrodennähe abfällt. Es wäre daher die Feldstärke an den Elektroden sehr stark erhöht; dann müßte aber auch die scheinbare Kapazität in kurzer Zeit um Größenordnungen den für sehr kurze Ladungsdauer oder sehr hohe Frequenzen gefundenen Betrag der „geometrischen" Kapazität übertreffen. Davon ist aber gerade bei Glimmer keine Rede. Es wäre hier unter anderem auf die Untersuchungen von W. Bouty[1]), J. Hanauer[2]), H. L. Curtis[3]) und D. W. Dye und L. Hartshorn[4]) zu verweisen, die nur eine sehr geringe Abhängigkeit der scheinbaren Kapazität von der Ladungsdauer bzw. Frequenz ergeben. Dies geht vor allem aus den eingehenden Untersuchungen von Curtis hervor, denen die Abbildung 12 auf Seite 801 der Arbeit von Sinjelnikoff und Walther entnommen ist[5]). Die Gesamtänderung der Kapazität beim Übergang von 0 auf 1000 Perioden beträgt danach 1 Proz.! Der Spannungs-

[1]) Ann. chim. phys. **24**, 394, 1891.
[2]) Wied. Ann. **65**, 789, 1898.
[3]) Bull. Bur. Stand. **6**, 432, 1911.
[4]) Proc. Phys. Soc. London **37**, 41, 1924.
[5]) Ich konnte allerdings diese Kurve mit keiner der in der Arbeit von Curtis angegebenen direkt identifizieren. Die Änderungen aber, die sich unmittelbar aus diesen Kurven ergeben, sind noch kleiner.

abfall im Glimmer kann daher nicht wesentlich von der Linearität abweichen, und damit erweist sich der Versuch, die Leitfähigkeitszunahme allein auf die Ausbildung einer Gegenspannung zurückzuführen, als durchaus unzulänglich[1]).

Was die folgenden Ausführungen der Herren Sinjelnikoff und Walther anlangt, so haben diese mit der Annahme, daß es sich bei den dielektrischen Anomalien um Vorgänge der Ionenleitung handelt, überhaupt nichts mehr zu tun. Es handelt sich vielmehr nur um den Nachweis, daß aus dem Gesetz der zeitlichen Abnahme des Stromes, der unmittelbar nach Anlegen einer Spannung fließt, sich sämtliche übrigen Anomalien ableiten lassen. Daß sie einige der so ermittelten Konstanten und Funktionen mit dem Namen „wahre Leitfähigkeit" bzw. „Polarisation" belegen, ändert an diesem Sachverhalt nichts. Es scheint aber den Herren Sinjelnikoff und Walther entgangen zu sein, daß gerade dieser Nachweis einen der wesentlichsten Punkte der von ihnen auf Seite 786 ihrer Arbeit zitierten Abhandlung von E. Schweidler bildet.

Wenn es also durchaus keine neue Erkenntnis ist, daß sich aus dem zeitlichen Verlauf des Stromes unmittelbar nach Anlegen einer Spannung sämtliche anderen Anomalien mit Notwendigkeit ergeben, so wäre es dennoch sehr wertvoll, diesen Verlauf in der ersten kurzen Zeitspanne genau zu kennen. Zur Ermittlung der diesen Abfall regelnden Konstanten und Funktionen geben Sinjelnikoff und Walther drei Verfahren an. Von ihnen kommt aber überhaupt nur das zweite ernstlich in Betracht. Bei diesem handelt es sich um eine direkte photographische Registrierung des zeitlichen Verlaufs des Spannungsabfalls an einem mit dem untersuchten Dielektrikum in Reihe geschalteten hochohmigen Widerstand. Daraus könnte der Stromverlauf erschlossen werden, wenn das Verhalten dieses Widerstandes bei rascher Spannungsänderung bekannt ist. Welcher Art der benutzte Widerstand war, ist aus der Arbeit nicht ersichtlich; ob dieser aber eine schlecht leitende Flüssigkeit oder ein fester Körper, oder aber ein Drahtwiderstand ist, so müssen in dem einen Falle die Aufladungserscheinungen, im anderen der Einfluß der Induktivität berücksichtigt werden. Wenn man aber auch dieser Fehlerquelle keinen besonderen Einfluß zuschreiben wollte, so ist aus Fig. 2 jedenfalls deutlich erkennbar, daß die Methode weit davon entfernt ist, den Betrag der Stromstärke unmittelbar nach Stromschluß zu erfassen; dieser würde aber

[1]) Es sei in diesem Zusammenhange noch erwähnt, daß nach Untersuchungen von H. H. Poole, Phil. Mag. **32**, 112, 1916, die Dielektrizitätskonstante bis zu Feldstärken von $3 \cdot 10^6$ Volt/cm unverändert bleibt.

hauptsächlich interessieren. Hierzu ist eine Extrapolation notwendig. Sinjelnikoff und Walther nähern zu diesem Zwecke das aufgenommene Kurvenstück durch eine einfache Exponentialfunktion an und extrapolieren mit dieser auf die Zeit $t = 0$. Gerade die Unzulänglichkeit einer solchen Näherung war aber der Anlaß zu den Theorien von E. Schweidler und K. W. Wagner. Daß eine solche Annahme auch für die erste Zeit nach Stromschluß unzulässig ist, geht aus einer Arbeit von F. Tank[1]) hervor, der bereits im Jahre 1915 den Verlauf des Nachladestroms innerhalb eines Zeitraums von 0,000328 bis 0,2265 Sek. nach Anlegen der Spannung an Kondensatoren aus Glas und Paraffinpapier bestimmte und feststellte, daß sich dieser durch die Gleichung $i = E . C_0 \beta t^{-n}$ darstellen lasse. Eine Annäherung an einen bestimmten Grenzwert für sehr kleine Zeiten war nicht zu erkennen. Das Verfahren der Herren Sinjelnikoff und Walther ist demnach zur Bestimmung der sie interessierenden Größe des „wahren" Widerstandes durchaus ungeeignet.

Was schließlich die von Sinjelnikoff und Walther gegebene Theorie betrifft, so können wir uns sehr kurz fassen. Obwohl sie selbst auch die Leitfähigkeitszunahme bei hohen Feldstärken festgestellt haben, wenden sie das Superpositionsprinzip unbedenklich an, während nach diesem doch Proportionalität des „Reststroms" mit der Spannung erforderlich wäre. Sie behaupten sogar, mit Hilfe ihrer Gleichungen Erscheinungen bei hohen Spannungen erklären zu können. Was nun diese Gleichungen selbst anlangt, so finden sie sich bereits in der Arbeit von E. Schweidler in der gleichen Reihenfolge, und zwar auf den Seiten 722 bzw. 741 und 742. Die Gleichungen (8) bis (12) gehen in die entsprechenden der Schweidlerschen Arbeit über, wenn man statt $\sigma \varphi(t)$ und ω die Bezeichnungen $f(t)$ und $\frac{2\pi}{\tau}$ einführt. Sie enthalten den von Schweidler geführten Nachweis, daß sich alle Anomalien mit Hilfe des Superpositionsprinzips auf die Gesetze des Ladungsstroms zurückführen lassen. Das scheint den Herren Sinjelnikoff und Walther nach ihrer Anmerkung auf Seite 794 ihrer Arbeit nicht völlig entgangen zu sein. Hätten sie aber die Lektüre der Schweidlerschen Arbeit über Seite 722 erstreckt, so hätten sie bemerken müssen, daß auch die in ihren folgenden Gleichungen gegebene Spezialisierung durchaus nicht neu ist. Ihr Ansatz für den Ladestrom, $\varphi(t) = e^{-kt}$, ist identisch mit dem auf Seite 740 der Schweidlerschen Arbeit aus der Pellatschen Theorie folgenden Aus-

[1]) Ann. d. Phys. **48**, 307, 1915.

druck. Ihre nachfolgenden Gleichungen gehen in die entsprechenden bei Schweidler über, wenn man statt σ, k, ω der Reihe nach setzt: $\alpha \varepsilon l$, α, $\frac{2\pi}{\tau}$. Da nun, wie sehr wohl bekannt, die Pellatsche Theorie nur qualitativ richtige Ergebnisse liefert, quantitativ aber unzureichend ist, so gilt dies natürlich in demselben Umfang für die formal damit vollkommen identische von Sinjelnikoff und Walther.

Zusammenfassung.

Es wird darauf hingewiesen, daß die in der Arbeit von Sinjelnikoff und Walther verwendeten theoretischen Ansätze nicht nur nicht neu sind, sondern daß auch ihre Unzulänglichkeit zum größten Teil längst nachgewiesen ist. Die Folgerungen, die Sinjelnikoff und Walther aus ihren Experimenten ziehen, stehen in Widerspruch zu früheren einwandfrei durchgeführten Versuchen.

Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser.

Von **S. Valentiner** in Clausthal.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1927.)

Die Löslichkeiten der 6 Edelgase in Wasser lassen sich durch eine gemeinsame, einfache Formel wiedergeben mit Konstanten, die in enger Beziehung zum Atomgewicht stehen. Sie haben bei etwa 80° ein Minimum.

Wenn auch in den letzten Jahrzehnten zahlreiche und zum Teil sehr umfangreiche experimentelle Untersuchungen über Gaslöslichkeit ausgeführt worden sind, so ist es doch noch nicht möglich geworden, eine Zusammenfassung und Einordnung der Beobachtungen unter gemeinsame Gesichtspunkte infolge der Verschiedenartigkeit des Materials und infolge Mangels einer umfassenden und ins einzelne gehenden Vorstellung über die Löslichkeitsvorgänge durchzuführen, um z. B. über die Lösungswärmen und ihren Verlauf bestimmte Aussagen machen zu können. Ansätze zu Theorien liegen vor, doch handelt es sich bei ihnen meist mehr nur um das Plausibelmachen von empirisch an einzelnen Gruppen von Gasen und Flüssigkeiten gefundenen Gesetzmäßigkeiten.

Am deutlichsten werden Gesetzmäßigkeiten und Beziehungen zu anderen physikalischen Größen hervortreten, wenn man die Verhältnisse dadurch zu vereinfachen sucht, daß man sie erstens bei chemisch indifferenten Gasen und zweitens bei Flüssigkeiten prüft, die nicht zu Assoziation neigen. Von dieser Überlegung ausgehend, unterzog Schulze[1]) die vorliegenden Messungen der Löslichkeit der Radiumemanation in organischen Flüssigkeiten einer näheren Untersuchung und verglich sie mit Folgerungen, die er aus der Dolezalekschen Theorie[2]) ziehen konnte. Er fand sie qualitativ sowohl für normale wie für assoziierte Flüssigkeiten mit ihr übereinstimmend; zu einem quantitativen Vergleich reichte die Meßgenauigkeit der benutzten Löslichkeitsbestimmungen nicht aus. Sehr wichtiges Material würden in der Beziehung Messungen der Löslichkeit der anderen Edelgase in organischen Flüssigkeiten liefern, die sich mit größerer Genauigkeit ausführen lassen, die aber bisher in ausgedehntem Maße nicht vorliegen. Von Antropoff[3]) hat einen wertvollen Anfang gemacht, die Lücke auszufüllen, indem er die Löslichkeit der Edelgase in Wasser sehr sorgfältig neu bestimmte.

[1]) A. Schulze, ZS. f. phys. Chem. **95**, 257, 1920.

[2]) F. Dolezalek, ebenda **71**, 191, 1910.

[3]) A. v. Antropoff, ZS. f. Elektrochem. **25**, 269, 1919. Daselbst die Literatur älterer Bestimmungen.

Seine Resultate mit Ar, Kr, X scheinen auch sehr zuverlässig zu sein, die mit He und Ne, die nach seiner eigenen Meinung durch irgend ein nicht aufgeklärtes Versehen vermutlich fehlerhaft sind, konnten durch Messungen von Werner und mir[1]) an einem He-Ne-Gemisch und von Cady, Elsey, Berger[2]) an He verbessert werden. Besonders erwünscht wären freilich zur quantitativen Prüfung, z. B. der Dolezalekschen Theorie, Löslichkeitsmessungen an einem Edelgas in organischen, nicht assoziierten Flüssigkeiten bei einer Temperatur, die tiefer als die kritische Temperatur des Gases liegt.

Die sehr schönen von Antropoffschen Messungen in Verbindung mit den genannten neueren und den Messungen von Ramstedt[3]) an Radiumemanation gestatten nun aber bereits wenigstens einige bemerkenswerte Schlußfolgerungen, die zu sehr zuverlässigen Werten der Löslichkeiten selbst zu führen scheinen, und über die wegen der Wichtigkeit, sichere Werte gerade bei Edelgasen zu kennen, hier berichtet werden soll.

Tabelle 1. Löslichkeit der Edelgase in Wasser.

t	Emanation		Xenon		Krypton		Argon		Neon		Helium	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
0	0,510	0,515	0,242	0,242	0,1105	0,1105	0,0578	0,0573		0,0212	0,00 950 [4])	0,00 952
10	0,350	0,347	0,180	0,174	0,0840	0,0840	0,0469	0,0472		0,0184	0,00 896	0,00 896
20	0,255	0,252	0,132	0,133	0,0670	0,0673	0,0400	0,0404		0,0165	0,00 870 [5])	0,00 853
30	0,200	0,196	0,108	0,108	0,0565	0,0565	0,0361	0,0357		0,0151	0,00 818	0,00 820
40	0,160	0,161	0,093	0,092	0,0493	0,0494	0,0326	0,0325		0,0141		0,00 795
50	0,140	0,140	0,085	0,083	0,0448	0,0447	0,0301	0,0303		0,0134		0,00 778
60	0,127	0,128	—	0,077	—	0,0418	—	0,0290		0,0130		0,00 767
70	0,118	0,121	—	0,073	—	0,0403	—	0,0282		0,0128		0,00 761
80	0,112	0,119	—	0,072	—	0,0398	—	0,0280		0,0127		0,00 758

t	Gemisch Helium—Neon	
	beob.	ber.
0	0,021	0,018
17	0,015	0,015
45	$\sim$ 0,01	0,012

[1]) S. Valentiner, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **3**, 62, 1922.

[2]) H. P. Cady, H. M. Elsey, E. V. Berger, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1456, 1922.

[3]) E. Ramstedt, Le Radium **8**, 253, 1911.

[4]) Aus linearer Extrapolation der Werte bei 10 und 2° (0,00 937).

[5]) Aus linearer Interpolation der Werte bei 10 und 25° (0,00 860).

Den Betrachtungen wurden die Meßergebnisse von v. Antropoff an Ar, Kr, X, die von Cady, Elsey, Berger an He und die von Werner und mir an He-Ne zugrunde gelegt. In der Tabelle 1 sind sie in den Spalten „beob." zusammengestellt. Daneben unter „ber." finden sich die auf Grund der folgenden Überlegungen berechneten und vermutlich sehr zuverlässigen Werte angegeben, die auch in die graphische Darstellung (Fig. 1) eingetragen sind. Es bedeuten die Zahlen die Ostwaldschen Löslichkeiten l, die das Verhältnis des „osmotischen" Druckes des Gases in der Flüssigkeit zu dem Druck des Gases im Gasraum angeben und für die die Beziehung gilt:

$$l = \beta (1 + \alpha t) d_t,$$

wenn β der sogenannte Kuenensche Absorptionskoeffizient ist, α den Ausdehnungskoeffizient des Gases und d_t die Dichte des Lösungsmittels bei der Temperatur t darstellt. Unter dem Kuenenschen Absorptionskoeffizienten versteht man das auf normale Bedingungen reduzierte Volumen des betreffenden Gases in Kubikzentimeter, das von 1 g Wasser absorbiert wird. In der Regel nimmt man bei theoretischen Betrachtungen auf die Ostwaldschen Löslichkeiten Bezug.

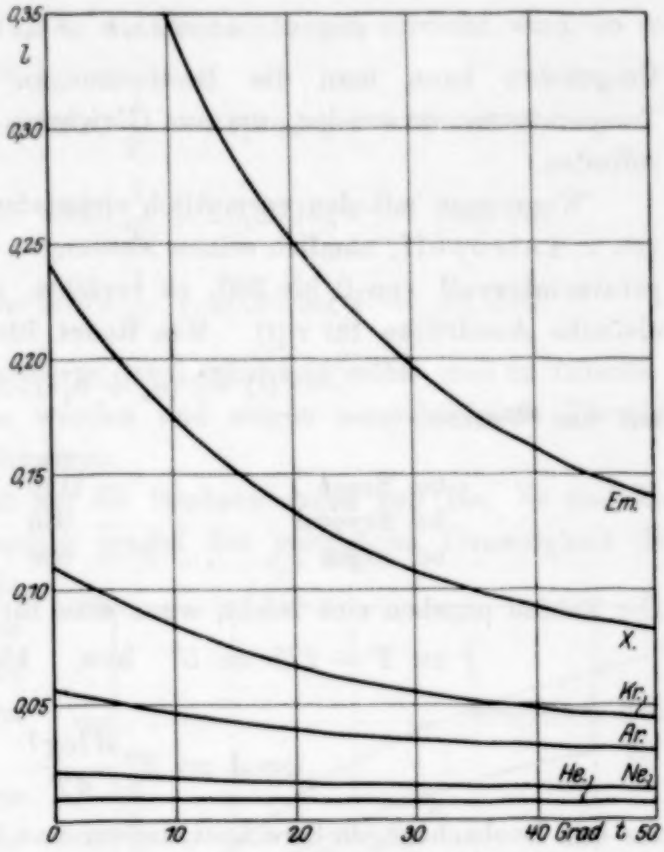


Fig. 1.

Die Fig. 1 läßt zunächst übersichtlich die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur erkennen, die mit abnehmendem Atomgewicht deutlich geringer wird. Sie wird mit großer Annäherung der für verdünnte Lösungen geltenden Clausius-Clapeyronschen Gleichung

$$R T^2 \frac{d \ln l}{d T} = -r \qquad (1)$$

folgen, in der r die Lösungswärme bedeutet, die bei Lösung eines Mols eines Gases in der Flüssigkeit frei wird. Kennt man die Abhängigkeit des r von der Temperatur $T = t + 273$, so kann man unter Umständen einen endlichen Ausdruck für die Funktion l von t hinschreiben. Der einfachste Fall wäre der, daß r unabhängig von t ist[1]). Dann gilt:

$$RT \ln l = + r + (\ln C) RT \tag{2}$$

mit der Integrationskonstanten C und

$$l = C . e^{+\frac{r}{RT}}.$$

Umgekehrt kann man die Bestimmungen von l bei verschiedenen Temperaturen verwenden, um aus Gleichung (1) die Funktion $r(t)$ aufzufinden.

Wenn man mit den vermutlich sichersten Löslichkeitsbestimmungen von v. Antropoff, nämlich seinen Messungen an X, Kr und Ar im Temperaturintervall von 0 bis 50°, so verfährt, so erhält man überraschend einfache Ausdrücke für $r(t)$. Man findet für alle drei Gase die Form:

$$-r(t) = (a_0 + a_1 t) . 2{,}3 . R \tag{3}$$

mit den Werten:

	a_0	a_1	a_0/a_1
bei Xenon	— 1180	14,8	— 80
bei Krypton	— 985	12,3	— 80
bei Argon	— 694	8,7	— 80

Die Zahlen ergeben sich leicht, wenn man für die Temperaturen

$$t = T - 273 = 5^0 \quad \text{bzw.} \quad 15,\ 25,\ 35,\ 45^0$$

den Ausdruck

$$A = T^2 \frac{d \log l}{dT} \tag{4}$$

aus den Beobachtungen berechnet, indem man für den Differentialquotient den Differenzenquotient

$$\frac{\log l_{T_1} - \log l_{T_2}}{T_1 - T_2}$$

mit Temperaturintervallen von 10° setzt, und wenn man die Werte A in Abhängigkeit von der Temperatur t graphisch darstellt; die in einem Diagramm mit A als Ordinate und t als Abszisse eingetragenen Resultate liegen innerhalb der Beobachtungsfehler auf der Geraden $a_0 + a_1 t$. Sie

[1]) Dann ist die Lösungswärme des Gases gleich der Arbeit beim Übergang des Gases von seinem Partialdruck auf den osmotischen in der Lösung. Vgl. hierzu G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **158**, 17, 1926; ferner G. Jäger, Ann. d. Phys. **11**, 1071, 1903 und Wien. Ber. **124** [2a], 287, 1915.

schneiden die Abszisse bei $t = -a_0/a_1$, einer Temperatur, die, wie die obigen Zahlen zeigen, für alle drei Gase gleich und zwar 80° ist. Mit $r = (a_0 + a_1 t) R \cdot 2{,}3$ können wir aber weiter die Gleichung (1) integrieren und finden

$$\log l = \frac{273\, a_1 - a_0}{T} + 2{,}3\, a_1 \log T + a_2,$$

eine Form, die die Berechnung von $\log l$ bis auf eine zunächst noch unbekannte Konstante a_2 gestattet. Wählt man diese Konstante so, daß ein möglichst guter Anschluß an die Beobachtungen erreicht wird, so ergeben sich die Beziehungen [1])

für Xenon: $\log l = 5220 \frac{1}{T} + 34{,}04 \log T - 102{,}660,$

für Krypton: $\log l = 4343 \frac{1}{T} + 28{,}29 \log T - 85{,}782,$

für Argon: $\log l = 3069 \frac{1}{T} + 20{,}01 \log T - 61{,}230.$

Die hieraus folgenden Werte der Löslichkeit selbst sind in Tabelle 1 unter „ber." aufgenommen worden und zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Dieses Verfahren auch auf die Beobachtungen von He, Ne und Em auszudehnen, schien untunlich wegen der geringeren Genauigkeit der Beobachtungen, zumal ein Versuch die entsprechenden Werte für diese Gase auf andere Weise zu finden, sehr nahe lag.

Trägt man die Werte a_0 und a_1 in einem Diagramm mit a_0 bzw. a_1 als Abszissen und den Atomgewichten als Ordinaten ein, so erhält man Punkte, die auf zwei nach dem Nullpunkt hinzielenden einfachen Kurven liegen. Aus diesen Kurven wurden die Werte von a_0 und a_1 für He und Ne entnommen. Die Extrapolation, die freilich unsicher ist, ergab den Wert von a_0

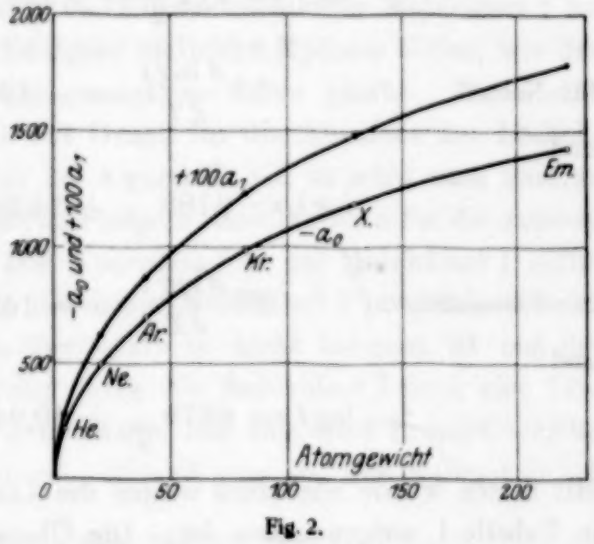


Fig. 2.

[1]) Die Rechnungen müssen bis zu drei Stellen nach dem Komma durchgeführt werden, wenn man l auf 1 Proz. genau erhalten will.

und a_1 für die Radiumemanation. Zur Kontrolle der letzten Werte wurden sie außerdem auch in der Weise, wie es bei X, Kr und Ar geschehen ist, durch Bildung von $T^2 \frac{d \log l}{dT}$ aus den Löslichkeitsbestimmungen von Ramstedt und durch graphische Darstellung abgeleitet. Wiederum ließ sich durch die Beobachtungspunkte zwanglos, freilich mit geringerer Sicherheit als im Fall der Gase X, Kr, Ar, eine Gerade $(a_0 + a_1 t)$ bestimmen, die überdies so gelegt werden konnte, daß sie die Abszisse bei 80° schnitt, wie das auch die Geraden der anderen Edelgase taten. Diese Festlegung ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Löslichkeit auch der Emanation wie die der übrigen Edelgase im Wasser bei 80° ein Minimum besitzt. Es entspricht dies vielleicht nicht ganz den Tatsachen, da die Beobachtungen dafür zu sprechen scheinen, daß das Minimum der Emanationslöslichkeit bei etwas höheren Temperaturen gelegen ist. Es führt das Verfahren aber zu einer so weitgehenden Übersichtlichkeit der Verhältnisse, daß es in Anbetracht der Unsicherheit der Beobachtungen erlaubt sein mag. Auf diese Weise wurden die Formeln erhalten:

für Helium: $$T^2 \frac{d \log l}{dT} = -220 + 2{,}75\, t$$

und

$$\log l = 971 \frac{1}{T} + 6{,}325 \log T - 20{,}986,$$

für Neon: $$T^2 \frac{d \log l}{dT} = -495 + 6{,}2\, t$$

und

$$\log l = 2188 \frac{1}{T} + 14{,}26 \log T - 44{,}428,$$

für Emanation: $$T^2 \frac{d \log l}{dT} = -1420 + 17{,}8\, t$$

und

$$\log l = 6279 \frac{1}{T} + 40{,}94 \log T - 123{,}022.$$

Mit diesen wurde wiederum weiter die Löslichkeit selbst berechnet, die in Tabelle 1 aufgenommen ist. Die Übereinstimmung bei He und Em ist völlig befriedigend. Bei Ne läßt sie sich nicht unmittelbar prüfen, weil für reines Ne keine einwandfreien Beobachtungen vorliegen. Wohl kann man sie aber mit den Werten für He kombinieren und die Löslichkeit des 30 proz. He enthaltenden He-Ne-Gemisches bei den Temperaturen

berechnen, bei denen ich sie mit Herrn Werner seinerzeit bestimmt habe. Die damaligen Beobachtungen ergaben im Mittel:

bei	0°	0,021	statt 0,018,
	17°	0,015	0,015,
	45°	$\sim$ 0,01	0,012.

Die Abweichungen liegen in der Fehlergrenze, die infolge der geringen zur Verfügung stehenden Mengen und infolge der sehr geringen Löslichkeit besonders bei 45° verhältnismäßig groß ist.

Die Ausdrücke für die Löslichkeit der Edelgase ergaben, wie bereits erwähnt, bei 80° ein Minimum. Daß ein solches Minimum existieren muß, darauf ist schon mehrfach hingewiesen worden; ob es für die Gase wirklich genau bei der gleichen Temperatur liegt, was nicht einmal gerade wahrscheinlich ist, mag dahingestellt bleiben. Sehr verschieden wird die Lage des Minimums nicht sein. Man kann das mit einiger Sicherheit aus dem sehr ähnlichen Verlauf der Löslichkeitskurven der Gase bis 50° schließen. Auf die Unsicherheit, im besonderen im Fall der Emanation, wurde bereits aufmerksam gemacht.

Tammann[1]) führt in einer während der Abfassung dieser Arbeit erschienenen Untersuchung aus, daß die Abnahme[2]) der Löslichkeit mit wachsender Temperatur bei den Edelgasen im Wasser, die wegen $l < 1$ nicht auftreten dürfte, bis zu einem Minimum dadurch zu erklären sei, daß bei abnehmender Temperatur die Konzentration der Molekülart I im Wasser zunehme, mit der die Edelgase vielleicht Hydrate bilden, wie das bei Ar und Kr de Forcrand[3]) gezeigt zu haben glaubt. Wenn eine solche Hydratbildung wirklich der Grund für die Abnahme der Löslichkeit mit wachsender Temperatur bei Ar und Kr ist, so wird nach unseren für alle Gase ganz gleich lautenden Formeln dasselbe auch für die anderen Edelgase anzunehmen sein. Der Konzentration der Molekülart I sollte dann die Löslichkeitserhöhung durch die Molekülart I proportional sein. Da die Löslichkeit bei hohen Temperaturen nicht bekannt ist und der etwa vorhandenen Hydratbildung durch die Molekülart I noch eine Löslichkeit der Edelgase parallel gehen kann, läßt sich diese Proportionalität nicht mit Sicherheit kontrollieren. Nimmt man an, was wahrscheinlich

---

[1]) G. Tammann, ZS. f. anorg. Chem. **158**, 17, 1926.

[2]) Wie die Versuche von Cady, Elsey und Berger und von Werner und mir ergaben, ist diese Abnahme bei allen sechs Edelgasen vorhanden, entgegen der Meinung von Tammann, der auf den Versuchen von v. Antropoff fußend bei Helium und Neon mit einer Zunahme rechnete.

[3]) De Forcrand, C. R. **176**, 355, 1923.

ist, daß die Löslichkeit in dem von der Molekülart I befreiten Wasser in dem Temperaturintervall von 0 bis 80° noch nicht erheblich ansteigt, also der Überschuß der Löslichkeit bei den tieferen Temperaturen über die bei 80° auf die Konzentration der Molekülart I zurückzuführen ist, so muß dieser Überschuß Δl proportional der Konzentration c sein; das ist, wie die Tabelle 2 zeigt, in dem Temperaturgebiet von 0 bis 40°, für das von Tammann die Konzentration berechnet worden ist, einigermaßen der Fall.

Tabelle 2.

Verhältnis des Löslichkeitsüberschusses Δl zur Konzentration c der Molekülart I des Wassers.

t^0	c	Emanation	Xenon	Krypton	Argon	Neon	Helium
0	0,1464	2,74	1,16	0,48	0,198	0,058	0,0133
10	0,1035	2,25	1,00	0,43	0,186	0,055	0,0134
20	0,0700	1,85	0,87	0,39	0,177	0,054	0,0135
30	0,0443	1,72	0,82	0,37	0,174	0,054	0,0140
40	0,0250	1,60	0,80	0,37	0,179	0,056	0,0147

Bemerkenswert ist die Beziehung der Werte von a_0, a_1 und a_2 zum Atomgewicht m, die aus Tabelle 3 ersichtlich ist. Sie sagt aus, daß die Lösungswärme und der $\log l$ nahezu proportional der Quadratwurzel aus dem Atomgewicht sind.

Tabelle 3. Werte der Konstanten a_0, a_1, a_2.

	a_0	a_1	a_2	$\frac{a_0}{\sqrt{m}}$	$\frac{a_1}{\sqrt{m}}$	$\frac{a_2}{\sqrt{m}}$
Helium	— 220	2,75	— 20,986	— 110	1,38	— 10,5
Neon	— 495	6,2	— 44,428	— 110	1,38	— 9,9
Argon	— 694	8,7	— 61,230	— 110	1,38	— 9,7
Krypton	— 985	12,3	— 85,782	— 108	1,35	— 9,4
Xenon	— 1180	14,8	— 102,660	— 103	1,30	— 9,0
Emanation	— 1420	17,8	— 123,022	— 95	1,20	— 8,25

Im Zusammenhang damit stehen natürlich die bereits früher [1]) hervorgehobenen Beziehungen zwischen Löslichkeit und Molekulargrößen der Gase, die in graphischen Darstellungen leicht zum Ausdruck kommen. Es gehören z. B. hierzu c die Konstante in der Sutherlandschen Formel, die die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur angibt, T_k die kritische Temperatur, und a die Konstante der van der Waalsschen Gasgleichung, und zwar steigt die Löslichkeit von Gas zu Gas bei gleicher

[1]) S. Valentiner, l. c.

Temperatur etwas schneller an als C^2 bzw. T_k^2 bzw. a. Alle diese Größen hängen eng zusammen mit der mittleren molekularen freien Weglänge, die in der Darstellung Fig. 3 mit verwendet worden ist. Auf den tieferen Sinn der Beziehungen führen vielleicht Betrachtungen, die sich an Überlegungen von Ritzel[1]) anschließen und bereits früher[2]) mitgeteilt worden sind[3]).

Über das für die Messungen am He-Ne-Gemisch benutzte Verfahren sei folgendes mitgeteilt. Es stand ein Gemisch von 30 Proz. He und

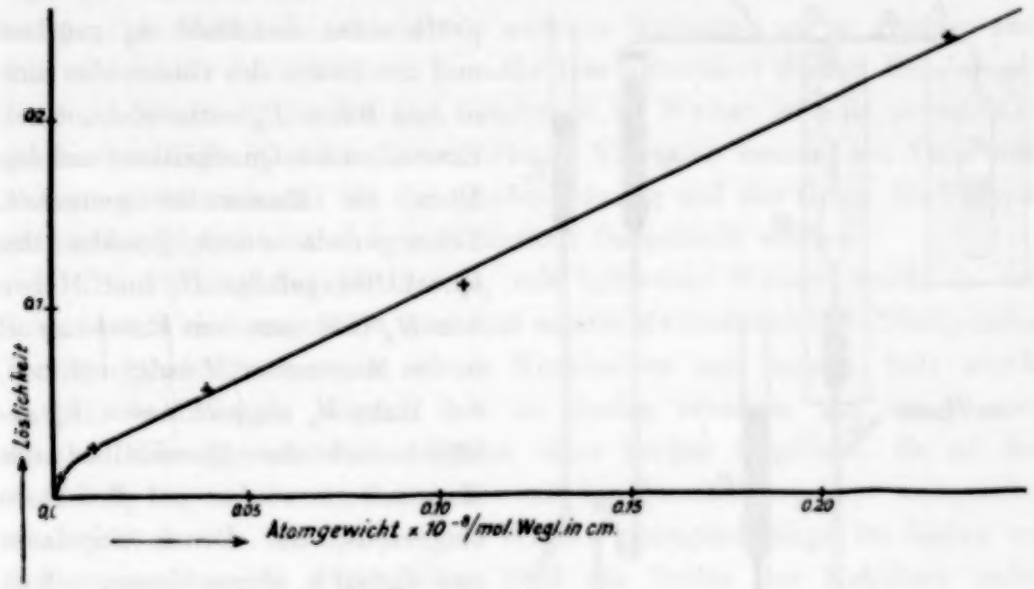


Fig. 3.

70 Proz. Ne zur Verfügung, das aus einer Quecksilberpipette in das Reservoir R (Fig. 4) eingelassen werden konnte. Vor dem Zusammensetzen der Apparatur waren die Volumina der durch Kapillaren miteinander verbundenen Glasgefäße dieses Reservoirs ausgemessen. R_1 war das eigentliche Absorptionsgefäß, befand sich in einem Wasserbad bekannter Temperatur und war mit einer abgewogenen Menge luftfreien destillierten Wassers etwa halb gefüllt. Über dem Wasser befand sich zunächst luftfreier Wasserdampf vom Sättigungsdruck der betreffenden Temperatur. Das Gefäß R_1 stand mit dem Manometer M durch eine Kapillare in Verbindung und war gegen das Manometer durch den Hahn h_1 abschließbar; es

[1]) A. Ritzel, ZS. f. phys. Chem. **60**, 319, 1907.

[2]) S. Valentiner, Festschr. d. 150-Jahrfeier d. Bergakademie, Clausthal 1925.

[3]) Vgl. hierzu den Aufsatz von Eucken über die Theorie der Adsorptionsvorgänge, in dem auf analoge Beziehungen aufmerksam gemacht wird. ZS. f. Elektrochem. **6**, 1922.

konnte außerdem am Schliff s von der übrigen Apparatur abgetrennt werden. An der Kapillare befand sich ferner ein mit einem Hahn versehener Ansatz zur Quecksilberpumpe. Die Versuche wurden nun folgendermaßen ausgeführt. Nach Füllen des Gefäßes R_1 mit luftfreiem Wasser, worüber unten näheres mitgeteilt wird, und Zusammensetzen der Apparatur wurde bei geschlossenen Hähnen h_1 und h_2 mit der Quecksilberpumpe der Raum R_2 (Kapillare und Raum über dem Quecksilber des Manometers) scharf evakuiert und auf Dichtheit geprüft, dann der Hahn h_2 geöffnet und der Druck des Gases, das sich in dem Raum R_2 verbreitete, durch Einstellen des Quecksilbers auf den Dorn im Manometer gemessen. Dann wurde durch Senken des Quecksilbergefäßes H_1 und Heben von H_2 Gas aus dem Reservoir R in das Manometer M aufgenommen, der Hahn h_2 abgeschlossen, h_1 geöffnet und das Quecksilber des Manometers wieder auf den Dorn eingestellt, der Druck abgelesen und darauf h_1 abgeschlossen. Nun wurde das Gefäß R_1 abgenommen, in seinem Wasserbad geschüttelt und wieder angesetzt, der Raum der Kapillare evakuiert, Hahn h_2 geöffnet, der Gasdruck gemessen, h_2 wieder geschlossen, und der Raum in der Kapillare angenähert bis zu dem Druck evakuiert, der sich in R_1 ausbildete, was durch Vorversuche festgestellt werden mußte. Danach wurde h_1 geöffnet und der Druck gemessen. Mit neu zugelassenem Gasquantum wurde der Versuch wiederholt.

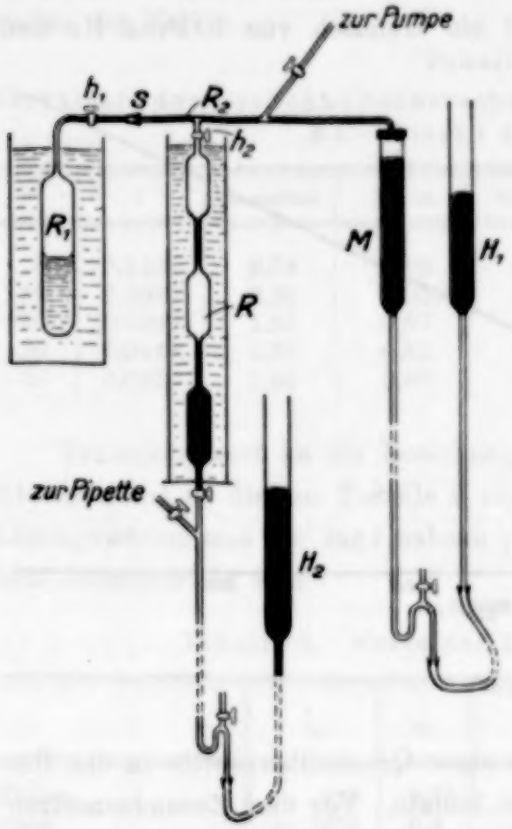


Fig. 4.

Aus den bekannten Volumina, Temperaturen und Drucken konnte berechnet werden, wieviel Gas von 100 g Wasser bei einer bestimmten Temperatur absorbiert wurde, und unter Annahme des Gesetzes von Henry, wieviel Gas bei einem Gasdruck von 760 mm absorbiert wird. Jede neue Zulassung von Gas konnte zu einer neuen Bestimmung der Löslichkeit benutzt werden.

Das Verfahren hat sich gut bewährt. Spezielle Versuche haben ergeben, daß ein Schütteln des Gefäßes R_1 von 5 Minuten Dauer völlig genügt, den Gleichgewichtszustand herzustellen. Das Ansetzen und Auspumpen erfordert nicht viel Zeit, so daß verhältnismäßig schnell eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen mit der Apparatur ausgeführt werden können. Durch Vorversuche muß allerdings festgestellt werden, welchen Druck ungefähr das Gas über dem Lösungsmittel annimmt, um den richtigen Druck des Gases in der Kapillare einstellen zu können; eine sehr genaue Kenntnis des Druckes ist selbstverständlich dabei nicht nötig. Das Verfahren ist wie alle anderen Methoden um so genauer und um so leichter durchführbar, je mehr Gas absorbiert wird. Bei der geringen Löslichkeit des Ne-He-Gemisches in Wasser ist eine prozentisch große Genauigkeit nicht zu erwarten. Vielmehr konnte bei Neon und Helium nicht vielmehr als die Größenordnung und der Gang der Temperaturabhängigkeit mit einiger Sicherheit festgestellt werden.

Die Füllung des Gefäßes R_1 mit luftfreiem Wasser wurde in der folgenden Weise ausgeführt, nachdem andere Methoden nicht befriedigenden Erfolg gehabt hatten. In einem Kochkolben mit langem Hals wurde destilliertes Wasser längere Zeit im Sieden erhalten. In das Wasser tauchte die zugeschmolzene Spitze einer langen Kapillare, die an das Gefäß R_1 angesetzt war, das vorher mit der Quecksilberpumpe weitgehend evakuiert wurde. Nachdem das Wasser genügend lange im Sieden erhalten war, wurde durch einen Stoß die Spitze der Kapillare unter Wasser abgebrochen, so daß das Wasser in das Gefäß R_1 einströmte. Aus diesem Gefäß wurde nun, ohne die Spitze der Kapillare aus dem Wasser des Kochkolbens herauszunehmen, so viel Wasser herausverdampft, daß das Gefäß noch etwa bis zur Hälfte gefüllt blieb. Dann wurde die Kapillare an einer vorher vorbereiteten Stelle abgezogen. Von der Luftfreiheit des Wassers kann man sich überzeugen durch das knackende Geräusch, das beim Schütteln auftritt und nur bei sehr weitgehend von Luft befreitem Wasser zu hören ist. Nur wenn dieses knackende Geräusch auch mehrere Stunden nach dem Füllen noch zu bemerken war, wurde die Füllung für die Löslichkeitsversuche benutzt.

Als Resultat der Arbeit läßt sich zusammenfassend folgendes angeben:

1. Die Löslichkeit von Helium und Neon in Wasser nimmt ebenso, wie die von Argon, Krypton, Xenon und Emanation von 0^0 an mit wachsender Temperatur ab und zeigt, wie die der anderen Edelgase ein Minimum bei ungefähr 80^0 C.

2. Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit aller Edelgase folgt der Gleichung:

$$T^2 \frac{d \log l}{dT} = a_0 + a_1 t$$

oder

$$\log l = \frac{273\, a_1 - a_0}{T} + 2{,}3\, a_1 \log T + a_2$$

mit den Konstanten a_0, a_1, a_2, die angenähert den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten proportional sind.

3. Als zurzeit wahrscheinlichste und bis 50° vermutlich auf 1 Proz. sichere Werte der Edelgaslöslichkeit in Wasser können die Werte gelten, die sich aus den unter (2) angegebenen Gleichungen mit den in der Tabelle 3 mitgeteilten Konstanten errechnen lassen und in Tabelle 1 unter „ber." eingetragen sind.

4. Wenn, wie es den Anschein hat, Argon und Krypton Hydrate bilden können, so darf man mit sehr großer Wahrscheinlichkeit das auch von den anderen Edelgasen annehmen.

Physikalisches Institut der Bergakademie Clausthal, Februar 1927.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Gesetzmäßigkeiten im Funkenspektrum von Blei.

Von **H. Gieseler** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 18. Februar 1927.)

Die Linien des Bleifunkenspektrums wurden mit Hilfe einer Schülerschen Lampe untersucht. Es ließ sich ein Dublettspektrum analysieren, dessen Grenze der ^1S-Term vom Pb III ist. (Anordnung der äußeren Elektronen 1; 1; k.) Dem tiefsten Term dieses Spektrums entspricht ein ^2P-Term mit der Aufspaltung 14066 cm^{-1}. Damit ist auch der Abstand der beiden Grenzen im Pb I gegeben. Auffallend ist, daß die ^2D- und ^2F-Terme dieses Spektrums verkehrt sind. Außerdem ergeben sich im Pb II-Spektrum noch einige anomale Terme, Größenordnung 50000 bis 60000 ν, die einem Spektrum mit der Grenze ^3P angehören. (Anordnung der äußeren Elektronen 1, 2, k.)

Die vorliegende Arbeit wurde unternommen im Anschluß an die mit Grotrian veröffentlichte Arbeit über das Bogenspektrum des Bleies. Um im Bogenspektrum vor allem auch die Serien finden zu können, die gegen die von Hund angegebene obere Grenze konvergieren, war es nötig, die Aufspaltung der tiefliegenden P-Terme im Pb II zu kennen.

Das Funkenspektrum des Bleies in Luft wurde bereits mehrmals photographiert, so von Eder und Valenta, Exner und Haschek, Thalén[1]) und Klein[2]). Das so gemessene Spektrum erstreckt sich von 6793 bis 2203. Da es sich um einen Luftfunken handelt, enthält es nur die stärksten Linien des Funkens. Um Seriengesetzmäßigkeiten zu bekommen, mußten neue Aufnahmen gemacht werden. Als Lichtquelle diente eine Schülersche Lampe in der Art, wie sie in der Arbeit über das Bleibogenspektrum[3]) beschrieben wurde. Als Spektrograph wurde für das Gebiet von 9100 bis 6700 ein Glasprismenapparat von Zeiss in Jena benutzt, der mir von Hansen liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt wurde. Agfapanchromatische Platten, mit Neocyanin sensibilisiert, gaben die besten Resultate für dieses Gebiet. Für den gelben, grünen und blauen Teil des Spektrums standen Aufnahmen mit verschiedenen Gitterapparaten zur Verfügung. Prof. Gehrcke überließ mir ein kleines Rowlandsches Konkavgitter (1 m Krümmungsradius), wofür ich ihm meinen Dank aussprechen möchte. Das Gitter ist sehr lichtstark, besitzt aber viele un-

[1]) Siehe H. Kayser, Handbuch der Spektrosk., Bd. 6.
[2]) ZS. f. wiss. Photogr. **12**, 16, 1913.
[3]) ZS. f. Phys. **9**, 377, 1926.

periodische Teilungsfehler, so daß man eine Art kannelierten Grund erhielt. Die Aufnahmen mit diesem Gitter dienten daher nur zur Orientierung.

Gut definierte Aufnahmen lieferte ein Plangitterspektrograph. Diese wurden noch in Potsdam gemeinsam mit Grotrian gemacht. Außerdem stellte mir Schüler Platten zur Verfügung, die er in Tübingen mit seiner Lampe und einem sehr guten und lichtstarken Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius gemacht hat. Ich möchte auch an dieser Stelle bemerken, daß Schüler unabhängig von mir eine Bergmann- und Überbergmannserie im Pb II festgestellt hatte, die mit meinen Ermittlungen übereinstimmte. Dann wurden noch Aufnahmen mit einem Quarzprismenapparat von Schmidt und Haensch gemacht. Im Vakuumgebiet ist das Blei mehrfach untersucht worden, so von J. A. Caroll[1]), R. J. Lang[2]), Mc Lennan, Ainslie und Fuller[3]) u. a.

Bei Pb ist die Gruppe mit $n = 5$ abgeschlossen. In der Gruppe mit $n = 6$ sind 4 Elektronen, von denen 2 mit $k = 1$ ebenfalls eine abgeschlossene Schale bilden. Für die zwei anderen ist $k = 2$. Bei Pb II, wo es sich um das ionisierte Atom handelt, haben wir nur ein Elektron mit $k = 2$. Es ist also für Pb II ein Dublettspektrum zu erwarten, analog Thallium I, dessen tiefster Term ein Dublett P-Term ist. Da für dieses Spektrum die Quantenzahlen K und L übereinstimmen, benutze ich zur Bezeichnung der Terme nur die großen Buchstaben, nach Russell und Saunders.

Scharfe Nebenserie (siehe die beiden folgenden Tabellen). Die Kombinationen der beiden tiefsten P-Terme mit der S-Termfolge liegen fast ganz im Vakuumgebiet, bis auf die Linie 2203,57. Der Zeemaneffekt dieser Linie wurde von Back[4]) beobachtet. Sie hat D_2-Typus, entspricht also einer Kombination von $^2P_2$ mit dem $^2S_1$-Term. Das stimmt mit meiner Einordnung überein. Außer dieser scharfen Nebenserie gibt es noch eine zweite scharfe Nebenserie, die die nächst höheren ^2P-Terme zur Grenze haben und in einem besser zu beobachtenden Gebiete liegen. Die $^2S_1$-Termfolge läßt sich durch die Formel

$$m\,{}^2S_1 = \frac{4\,R_{Pb}}{[m + s + \sigma\,(m\,{}^2S_1)]^2}$$

darstellen mit den Konstanten: $s = 0{,}704\,44$ und $\sigma = -2{,}0 \cdot 10^{-6}$.

---

[1]) Phil. Trans. **225**, 357, 1926.
[2]) Ebenda **224**, 371, 1924.
[3]) Proc. Roy. Soc. **95**, 317, 1919.
[4]) E. Back, ZS. f. Phys. **37**, 193, 1926.

Erste scharfe Nebenserie [1]).

m	$2\,^2P_1 = 121\,256$		$2\,^2P_2 = 107\,186$	$m\,^2S_1$ beob.	$m\,^2S_1$ ber.
3	1 682,4 (8)		2 203,57 (10)	61 818	61 412
	59 438		45 367,7		
		14 070			
4	1 123,7 (3)		1 334,6 (0)		
	88 992		74 929	32 260	32 268
		14 063			
5	966,5 (2)				
	101 368	—	—	19 888	19 919

Zweite scharfe Nebenserie.

m	$3\,^2P_1 = 46\,809$		$3\,^2P_2 = 43\,996$	$m\,^2S_1$ beob.	$m\,^2S_1$ ber.
3	6 882,6 (2)		8 534 (2)		
	14 525,4		11 715	32 284	32 268
		2810			
4	3 718,23 (2)		4 152,67 (3)		
	26 886,9		24 074,1	19 922	19 919
		2812,8			
5	3 002,74 (1)		3 270,85 (1)		
	33 293,5		30 480,4	13 516	13 520
		2812,9			

Hauptserie (siehe die folgende Tabelle). Von dem ersten Gliede der Hauptserie $2\,^2S_1 - 3\,^2P_2$ und $2\,^2S_1 - 3\,^2P_1$ wurde der Zeemaneffekt ebenfalls von Back beobachtet. Die Linien haben D_2- und D_1-Typus, so daß diese Beobachtungen also mit meiner Serieneinordnung übereinstimmen. Von der Hauptserie ist nur noch ein weiteres Glied beobachtet.

Hauptserie.

m	$3\,^2S_1 = 61\,280$			$m\,^2P_1$	$m\,^2P_2$
3	6 660,05 (8)		5 608,92 (10)	46 809	43 996
	15 010,8		17 823,8		
		2813,0			
4	2 785,38 (2)		2 728,50 (2)		
	35 891,2		36 639,3	25 929	25 181
		748,1			

[1]) Bei den Intensitätsangaben der Linien handelt es sich nur um eine sehr rohe Schätzung.

Der $4\,^2P_i$-Term kombiniert außerdem auch mit dem $3\,^2D_i$-Term.

$3\,^2D_3 - 4\,^2P_2$: 3 689,31 (3) $\quad$ $3\,^2D_2 - 4\,^2P_1$: 3 909,05 (1)
27 097,6 $\quad$ 25 574,4

Der Satellit wurde nicht beobachtet. Trotzdem scheint der $4\,^2P_i$-Term reell zu sein, da er auch noch in Kombinationen mit anderen Termen auftritt. Die P_i-Folge scheint auch durch eine Ritzsche Formel darstellbar. Die Konstantenberechnung läßt sich aber in diesem Falle schlecht durchführen, weil nur drei Glieder beobachtet sind und das erste Glied außerordentlich weit abweicht. Ich gebe nur die effektiven Quantenzahlen.

$m\,^2P_1$	$m + p_1$	$m\,^2P_2$	$m + p_2$
112 256	1,9026	107 186	2,0260
46 809	3,0623	43 996	3,1587
25 929	4,1146	25 181	4,1752

Diffuse Nebenserie. Während die ^2P-Terme regelrecht sind, d. h. dem tiefsten Term entspricht die kleinste innere Quantenzahl, sind die ^2D-Terme verkehrt. Das erscheint auffallend, denn die Terme im Bogenspektrum des Thallium, des Elements, das dem Pb vorangeht, sind regelrecht. Auch bei den Elementen C und Si, die mit Pb in der gleichen Vertikalreihe stehen, sind die ^2D-Terme der Funkenspektren regelrecht; das Funkenspektrum von Sn ist leider noch nicht bekannt. Die erste diffuse Nebenserie liegt im Vakuumgebiet, von ihr ist nur ein Glied bekannt und von dem zweiten Glied nur eine Linie.

Erste diffuse Nebenserie.

m	$2\,^1P_2 = 107\,186$	$2\,^2P_1 = 121\,256$	$m\,^2D_i$
3	1 796,5 (10)	1 434,0 (5)	51 501
	55 664	69 735	
	770	14 071	
	1 821,7 (14)		52 277
	54 894		
4	—	—	28 537
	1 274,6 (0)		28 763 [1]
	78 456		

Von der zweiten diffusen Nebenserie ist auch nur ein Glied beobachtet. Die Linien sind auffallend schwach.

[1]) Der Term wurde berechnet aus $3\,^2P_2 - 4\,^2D_3$.

Zweite diffuse Nebenserie.

m	$3\,^2P_2 = 43\,996$	$3\,^2P_1 = 46\,809$	$m\,D$
4	6 466,75 (1)	5 471,61 (2)	28 537
	15 459,5	18 271,1	
	226,3	2811,6	
	6 562,83 (2)		
	15 233,1		28 763

Von der ^2D-Folge sind also nur zwei Terme beobachtet. Die effektiven Quantenzahlen der Terme sind:

$m\,^2D_2$	$m + d_2$	$m\,^2D_3$	$m + d_3$
51 501	2,9195	52 277	2,8977
28 537	3,9221	28 763	3,9065

$3\,^3D - m\,^2F$.

m	$3\,^2D_2 = 51\,501$	$3\,^2D_3 = 52\,277$	^2F_i beob.	^2F_i ber.
		4 244,99 (20)		
		23 550,5	28 726	28 764
		15,7		
4	4 386,57 (20)	4 242,17 (8)		
	22 790,5	23 566,2	28 711	28 722
	775,7			
		2 948,72 (5)		
5		33 903,1	18 374	18 376
		12,7		
	3 016,61 (5)	2 947,62 (1)		
	33 140,1	33 915,8	18 361	18 357
	775,7			
		2 526,62 (3)		
6		39 566,7	12 710	12 708
		8,7		
	2 576,55 (3)	2 526,06 (0)		
	38 799,9	39 575,4	12 701	12 699
	775,5			
		2 326,02 (2)		
7		42 978,7	9 298	9 298
		5,9		
	2 368,46 (2)	2 325,7 (0)		
	42 208,6	42 984,6	9 292	9 292
	776,0			
		2 212,6 (1)		
4		45 182	7 095	7 093
		5		
	2 251,0 (1)	ber.		
	44 411	45 187	7 091	7 089
	776			

Die $3\,^2D - m\,^2F$ und $4\,^2F - m\,^2G$-Serien. Diese Serien, die den hohen Quantenzuständen des Atoms entsprechen, sind in der von mir benutzten Lichtquelle sehr lichtstark und am besten entwickelt. Die ^2F-Terme sind ebenfalls verkehrt. Ein Vergleich mit Thallium I und Silicium II ist hier nicht möglich, weil die in den beiden Elementen beobachteten ^2F-Terme nicht mehr aufgespalten sind. Die ^2F-Terme folgen einer Ritzschen Formel und lassen sich mit folgenden Konstanten berechnen:

$$\text{Für } {}^2F_4\text{: } f_4 = -0{,}14\,604; \quad q_4 = 7{,}3 \cdot 10^{-6},$$
$$\text{„ } {}^2F_3\text{: } f_3 = -0{,}14\,448; \quad q_3 = 7{,}5 \cdot 10^{-6}.$$

Die ^2G-Terme sind nicht aufgespalten. Sie lassen sich ebenfalls durch eine Ritzsche Formel darstellen, derer Konstanten sind:

$$g = -0{,}02\,187; \quad \gamma = 8 \cdot 10^{-7}.$$

$4\,^2F - m\,^2G$.

m	$4\,^2F_3 = 28\,711$		$4\,^2F_4 = 28\,726$	$m\,^2G_j$ ber.	$m\,^2G_j$ ber.
5	9 069,3 (20)		9 056 (25)		
	11 024		11 039	17 687	17 687
		14,9			
6	6 081,45 (8)		6 075,77 (10)		
	16 438,9		16 454,3	12 272	12 272
		15,4			
7	5 074,46 (6)		5 070,68 (7)		
	19 701,1		19 715,7	9 010	9 010
		15,4			
8	4 582,34 (5)		4 579,15 (6)		
	21 816,8		21 832,0	6 894	6 894
		15,2			
9	4 296,71 (3)		4 293,84		
	23 267,1		23 282,6	5 444	5 444
		15,5			
10	4 113,27 (2)		4 110,77 (3)		
	24 304,7		24 319,5	4 406	4 408
		14,8			
11	3 987,5 (1)		3 985,2 (2)		
	25 071		25 086	3 640	3 641
		15			

Außer dem oben behandelten Dublettspektrum haben sich im Pb II Terme gefunden, die darauf schließen lassen, daß noch ein Spektrum vorhanden ist, bei dem eins von den beiden Außenelektronen mit $k = 1$ sich in einem angeregten Zustand befinden. Wir hätten dann für dieses Spektrum die Konfiguration (1, 2; k). Die tiefsten Terme dieses Spek-

trums bekommen wir, wenn wir $k = 2$ setzen. Wir erhalten dann sechs Terme: p^2S, p^2D_i und p^4P_i.

Alle diese Terme kombinieren mit den tiefsten ^2P-Termen und die Terme p^2D_i außerdem mit den ^2F-Termen. Im Pb II habe ich vier von diesen Termen gefunden. Zwei von ihnen kombinieren außer mit ^2P auch mit ^2F. Sie würden also als p^2D_i-Terme anzusprechen sein. Auch im Si II finden sich solche Terme, von Fowler mit x_1 und x_2 bezeichnet. Im C II sind solche Terme noch nicht gefunden. Der x-Term, der in diesem Spektrum von Fowler analysiert wurde, hat den Charakter eines S-Terms und ist deshalb wohl eher als p^2S_1-Term anzusprechen[1]). Die folgende Tabelle gibt die Kombinationen der Terme p^2D_2 und p^2D_3 mit den ^2F-Termen.

m	$p^2D_2 = 55116$	$p^2D_3 = 47336$
$4\,^2F_3$	3 786,24 (6)	5 367,63 (4)
	26 404,0	18 625,0
	ber. 26 405	ber. 18 625
$4\,^2F_4$		5 372,11 (10)
		18 609,5
		ber. 18 610
$5\,^2F_3$	2 719,78 (4)	3 450,04 (1)
	36 756,8	28 976,9
	ber. 36 755	ber. 28 975
$5\,^2F_4$		3 451,60 (4)
		28 963,8
		ber. 28 962
$6\,^2F_3$	2 357,03 (2)	2 886,49 (1)
	42 413,3	34 634,2
	ber. 42 415	ber. 34 635
$6\,^2F_4$		2 887,19 (3)
		34 625,6
		ber. 34 626
$7\,^2F_3$	2 181,7 (0)	—
	45 821	—
	ber. 45 824	—
$7\,^2F_4$	—	—

[1]) Anmerk. bei der Korr.: Im Phys. Rev. **29**, 233, 1927 hat J. S. Bowen einige neue Terme in C II analisiert, unter anderen einen $b\,D$-Term, der wohl zu den hier erwähnten p^2D_i-Termen gehört.

Beide kombinieren auch mit dem tiefen ^2P-Term. Die Kombinationen mit $3\,^2P_i$ liegen nicht im beobachtbaren Gebiet.

$2\,^2P_2 - p\,^2D_3 =$	1 671,6 (8)	$2\,^2P_1 - p\,^2D_2 =$	1 511,7 (4)
	59 823		66 150
	ber. 59 850		ber. 66 140

$2\,^2P_2 - p\,^2D_2$ wurde nicht beobachtet.

Außer diesen Termen wurden noch zwei anomale Terme gefunden, die nur mit den ^2P-Termen kombinieren und mit ihnen sogenannte pp'-Gruppen bilden, wie sie sich auch im Si und C [1]) finden. Ich habe sie deshalb als $^4\bar{P}$-Terme eingeordnet. Der dritte dazugehörige Term ist schwerer festzustellen. Seine Kombination mit $3\,^2P$ fällt wahrscheinlich in das ultrarote Gebiet. Er ließ sich also nur durch die Kombinationen mit $2\,^2P$ und $4\,^2P$ stützen. Ein solcher Term, der auch in der Größe zu den übrigen ^4P-Termen paßt, ließ sich zwar feststellen, aber ob er reell ist, läßt sich schwer sagen. Die Tabellen geben die Kombinationen der Terme $^4\bar{P}_1$ und $^4\bar{P}_2$ mit ^2P-Termen.

m	$p\,^4P_1 = 63\,821$	
$2\,^2P_i$	1 741,1 (2)	—
	57 435	—
	ber. 57 435	—
$3\,^2P_i$	5 876,44 (10)	5 042,79 (10)
	17 012,4	19 824,8
	ber. 17 012	19 825
$4\,^2P_i$	2 638,0 (2)	2 587,21 (2)
	37 896	38 640,12
	ber. 37 892	ber. 38 640

m	$p\,^4\bar{P}_2 = 61\,063$	
$2\,^2P_i$	1 660,5 (8)	2 167,5 (2)
	60 222	46 122
	ber. 60 193	ber. 46 123
$3\,^2P_i$	5 857,67 (10)	7 013,34 (10)
	17 066,7	14 254,7
	ber. 17 067	14 255
$4\,^2P_i$	2 845,1 (1)	—
	35 137,5	—
	ber. 35 135	—

[1]) Bowen u. Millikan, Phys. Rev. **26**, 150, 1925.

Die Kombinationen des dritten $^4\overline{P}$-Terms sind:

$$2\,^2P_2 - p\,^4\overline{P}_3 = \begin{matrix} 1\,781{,}6\ (8) \\ 56\,129 \\ 4\,\overline{P}_3 = 51\,057 \end{matrix} \qquad 2\,p\,^4P_2 - 4\,^4\overline{P}_3 = \begin{matrix} 3\,864{,}05\ (2) \\ 25\,872{,}6 \end{matrix}$$

Alle Kombinationen dieser anomalen Terme sind außerordentlich stark

Aus der Analyse des Pb II-Spektrums ergibt sich als die Aufspaltung der tiefsten ^2P-Terme $\nu = 14070 = 1{,}73$ Volt. Das ist kleiner als Grotrian und Verfasser geschätzt haben für den Abstand der beiden Seriengrenzen im Pb I. Es entspricht aber der Lage der tiefsten s-Terme: $s\,^1P_1$, $s\,^3P_2$, $s\,^3P_1$, $s\,^3P_0$ im Pb I. Nach Goudsmit und Back[1]) tritt bei der relativen Lage dieser Terme in erster Annäherung nur die Dublettaufspaltung, herrührend von Bahnimpuls und Eigenrotation des ersten Elektrons, in Erscheinung. Bei der Anlagerung des zweiten Elektrons werden diese Dublettniveaus nur noch unwesentlich aufgespalten. Der mittlere Abstand der Terme $s\,^1P_1$ und $s\,^3P_0$ einerseits und $s\,^3P_1$ und $s\,^3P_0$ andererseits beträgt im Mittel $\nu = 13\,700$, was in der Größenordnung mit der beobachteten Dublettaufspaltung übereinstimmt.

Die folgende Tabelle gibt eine Gegenüberstellung des Bogenspektrums von Thallium I und Pb II. Die Termwerte von Pb II sind durch 4 dividiert.

m		2	3	4	5
$^2S_1$	Tl I		22 786	10 518	6098
	Pb II		15 455	8 065	4981
$^2P_1$	Tl I	49 263	15 104	7 895	4883
	Pb II	30 314	11 702	6 482	—
$^2P_2$	Tl I	41 472	14 103	7 523	4701
	Pb II	26 797	10 999	6 295	—
$^2D_2$	Tl I		13 146	7 252	4591
	Pb II		12 875	7 196	—
$^2D_3$	Tl I		13 064	7 214	4571
	Pb II		13 069	7 190	—
^2F	Tl I			6 945	4439
	Pb II			7 181	4594

Die Schlußtabelle enthält die von mir eingeordneten Wellenlängen. Für die Wellenlängen wurde λ_{Luft} im internationalen System gegeben; der Meßfehler bei den von mir gemessenen Wellenlängen liegt in der letzten von mir angegebenen Stelle.

---

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 530, 1926.

λ	ν	Kombination	Beobachter
9069	11024	$4\,^2F_3 - 5\,^2G$	
9057	11039	$4\,^2F_4 - 5\,^2G$	
8534	11715	$3\,^2P_2 - 3\,^2S_1$	Gieseler
7013,34	14254,7	$p\,^4\overline{P}_2 - 3\,^2P_1$	
6882,60	14525,4	$3\,^2P_1 - 3\,^2G_1$	
6660,05	15010,8	$2\,^2S - 3\,^2P_1$	Eder u. Valenta
6562,86	15233,1	$3\,^2P_2 - 4\,^2D_3$	
6466,75	15459,5	$3\,^2P_2 - 4\,^2D_2$	Gieseler
6081,45	16438,9	$4\,^2P_2 - 6\,^2G$	
6075,77	16454,3	$4\,^2F_4 - 6\,^2G$	
5876,44	17012,4	$p\,^4\overline{P}_1 - 3\,^2P_2$	Eder u. Valenta
5857,44	17067,6	$p\,^4\overline{P}_2 - 3\,^2P_2$	
5608,92	17823,8	$2\,^2S - 3\,^2P_1$	
5471,61	18271,0	$3\,^2P_1 - 4\,^2D_2$	
5372,11	18609,5	$p\,^2D_3 - 4\,^2F_4$	
5367,63	18625,0	$p\,^2D_3 - 4\,^2F_3$	
5074,46	19701,1	$4\,^2F_3 - 7\,^2G$	
5070,68	19715,7	$4\,^2F_4 - 7\,^2G$	
5042,79	19824,8	$p\,^4\overline{P}_1 - 3\,^2P_2$	
4582,34	21816,8	$4\,^2F_3 - 8\,^2G$	
4579,15	21832,0	$4\,^2F_4 - 8\,^2G$	
4386,57	22790,5	$3\,^2D_2 - 4\,^2F_3$	Gieseler
4296,71	23267,1	$4\,^2F_3 - 9\,^2G$	
4293,84	23282,6	$4\,^2F_4 - 9\,^2G$	
4244,99	23550,5	$3\,^2D_3 - 4\,^2F_4$	
4242,17	23566,2	$3\,^2D_3 - 4\,^2F_3$	
4152,67	24074,1	$3\,^2P_2 - 4\,^2G_1$	
4113,27	24304,7	$4\,^2F_3 - 10\,^2G$	
4110,77	24319,5	$4\,^2F_3 - 10\,^2G$	
3987,5	25071	$4\,^2F_3 - 11\,^2G$	
3985,2	25086	$4\,^2F_4 - 11\,^2G$	
3909,05	25574,4	$3\,^2D_2 - 4\,^2P_2$	
3786,24	26404,0	$p\,^2D_2 - 4\,^2F_3$	Klein
3718,23	26886,9	$3\,^2P_1 - 4\,^2S_1$	
3689,31	27097,6	$3\,^2D_3 - 4\,^2P_2$	
3451,60	28963,8	$p\,^2D_3 - 5\,^2F_4$	
3450,04	28976,9	$p\,^2D_3 - 5\,^2F_3$	
3279,85	30480,4	$3\,^2P_2 - 5\,^2S_1$	
3016,61	33140,1	$3\,^2D_2 - 5\,^2F_3$	
3002,74	33293,4	$3\,^2P_1 - 5\,^2S_1$	
2948,72	33903,1	$3\,^2D_3 - 5\,^2F_4$	
2947,62	33915,8	$3\,^2D_3 - 5\,^2F_3$	
2887,19	34625,6	$p\,^2D_3 - 6\,^2F_4$	
2886,49	34634,0	$p\,^2D_3 - 6\,^2F_3$	Gieseler
2785,38	35891,2	$2\,^2S_1 - 4\,^2P_1$	
2728,50	36639,3	$2\,^2S_1 - 4\,^2P_2$	
2719,78	36756,8	$p\,^2D_2 - 5\,^2F_3$	
2638,0	37896	$p\,^4\overline{P}_1 - 4\,^2P_1$	
2587,21	38640	$p\,^4\overline{P}_1 - 4\,^2P_2$	
2576,55	38799,9	$3\,^2D_2 - 6\,^2F_3$	
2526,62	39566,7	$3\,^2D_3 - 6\,^2F_4$	
2526,06	39575,4	$3\,^2D_3 - 6\,^2F_3$	
2368,46	42208,6	$3\,^2D_2 - 7\,^2F_3$	

λ	ν	Kombination	Beobachter
2357,03	42413,3	$p\,^2D_3 - 6\,^2F_3$	Gieseler
2326,02	42978,7	$3\,^2D_3 - 7\,^2F_4$	
2325,7	42984,6	$3\,^2D_3 - 7\,^2F_3$	
2251,0	44411	$3\,^2D_3 - 8\,^2F_3$	
2212,6	45182	$3\,^2D_3 - 8\,^2F_4$	
2203,57	45367,7	$2\,^2P_2 - 2\,^2S_1$	Kayser u. Runge
2181,7	45821	$p\,^2D_2 - 7\,^2F_3$	Gieseler
2167,5	46122	$2\,^2P_2 - p\,^4P_2$	
1821,7	54894	$2\,^2P_2 - 3\,^2D_3$	Ainslie u. Fuller
1796,5	55664	$2\,^2P_2 - 3\,^2D_2$	
1741,1	57435	$2\,^2P_2 - p\,^4P_1$	
1682,4	59438	$2\,^2P_1 - 2\,^2S_1$	Lang
1671,6	59833	$2\,^2P_2 - p\,^2D_3$	Ainslie u. Fuller
1660,5	60222	$2\,^2P_1 - p\,^4P_2$	Lang
1434,0	69735	$2\,^2P_2 - 3\,^2D_1$	Ainslie u. Fuller
1334,6	74929	$2\,^2P_2 - 3\,^2S_1$	Caroll
1274,6	78456	$2\,^2P_2 - 4\,^2D_3$	
1123,7	88992	$2\,^2P_1 - 3\,^2S$	
966,5	101368	$2\,^2P_1 - 4\,^2S$	Lang

Über sekundäre Magnetkanalstrahlen an Elektroden.

Von **E. Goldstein** in Berlin.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1926.)

Sekundäre Magnetkanalstrahlen treten nicht nur, wie früher beschrieben, an Gefäßverengerungen, sondern auch an Metallanoden selbst auf. Ihre Anordnung, abhängig außer von Gasdichte und magnetischer Feldrichtung, hängt auch ab von der Feldstärke. Teilweise ist ihre Anordnung analog wie bei gleichgestalteten Kathoden.

In dieser Zeitschrift [1]) habe ich sekundäre Magnetkanalstrahlen beschrieben, die an Verengerungen des Lumens der Entladungsröhren hervorgerufen werden.

Eine andere Gruppe von sekundären Magnetkanalstrahlen läßt sich an metallischen Anoden selbst beobachten. Die Anode sei z. B. ein Drahtkreis von etwa 10 mm Durchmesser mit äquatorial gelegener Ringebene in einer Gefäßkugel von einigen Zentimetern Durchmesser. Ohne magnetische Einwirkung ist das Innere wie die Umgebung des Drahtringes von strukturlosem Lichtnebel erfüllt. In einem Magnetfeld von einigen

Fig. 1.

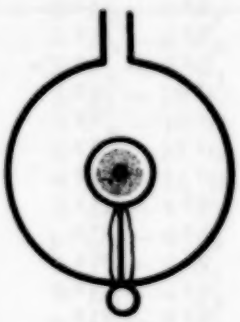


Fig. 2.

Fig. 3.

Hundert Gauß aber zeigt sich die in Fig. 1 dargestellte Erscheinung, die z. B. in Sauerstoff grünlichgelbe bis eigelbe Farbe hat. Sie bildet bei äquatorialer Lage des Anodenringes und äquatorialer Blickrichtung einen von einer Sattelfläche umgrenzten Leuchtraum mit einer besonders hellen, zur Ringebene senkrechten Mittelachse. Bei ungeänderter Lage der Anode selbst, aber axialer Blickrichtung, bietet die Lichterscheinung das Bild der Fig. 2.

Bei wachsender Stärke des Magnetfeldes aber zeigt sich bei äquatorialer Stellung der Ringebene und äquatorialer Gesichtslinie eine aus

[1]) E. Goldstein, ZS. f. Phys. **34**, 893, 1925.

positiven Strahlen bestehende Lichterscheinung, entsprechend Fig. 3. Von der Ringebene gehen nach beiden Seiten hyperbolisch umgrenzte Lichtkegel aus, die an der Wand gelbes Licht erregen. Der Asymptotenwinkel kann z. B. in einem starken Felde etwa 60° betragen (und verkleinert sich in einem schwächeren Felde). Von dem Innern des Ringes geht sehr nahe am Drahtring zu seiner Achse hin eine schwach konvex geschweifte, sehr helle, z. B. in Wasserstoff rosaweiße Strahlung aus. Dieser helle geschweifte Mantel ist von mattblauem Licht ausgefällt, welches (in Wasserstoff) bläuliche Farbe hat. Vom Zentrum des Ringes

Fig. 4.

Fig. 5.

endlich geht nach beiden Seiten eine helle, sich zuspitzende gerade Lichtachse aus, in Wasserstoff ebenfalls bläulich, dagegen (wie der vorerwähnte Kegel) in Sauerstoff gelb.

Bei axialer Gesichtslinie zeigt sich im Innern des Ringes unmittelbar an ihm ein schmaler, ganz lichtloser Raum, der eine leuchtende Kreisscheibe umhüllt. Der Durchmesser der letzteren ist um so kleiner, bis zu punktförmigem Aussehen, je schwächer das magnetische Feld ist.

Mit den Erscheinungen an der Ringanode wurden die Phänomene an Polygonen verglichen.

Von zwei gleichseitigen Dreiecken aus 1 mm dickem Kupferdraht hatte das eine 30 mm, das andere 20 mm Seitenlänge. Die Erscheinungen waren an beiden äquatorial gestellten Elektroden qualitativ ganz übereinstimmend.

In den starken Feldern trat im Innern des Dreiecks eine den Drahtseiten parallel umgrenzte dreieckige Lichtfläche auf, deren Areal um so größer wird, je größer die Feldstärke und deren Winkelpunkte durch helle gelbe Schmalstreifen mit den Winkelpunkten der Elektrode verbunden sind. Sinkt die Feldstärke, so verkleinert das leuchtende Dreieck (das in mattgelbem Grunde liegt) sich immer mehr, bis auf einen Punkt,

während die drei Schmalstreifen im selben Maße sich verlängern und sich schließlich im Mittelpunkt des Dreiecks treffen (Fig. 5).

Als Elektrode wurde ferner ein Drahtquadrat (innere Seite 10 mm, Drahtdicke 1 mm) benutzt. Seine Ebene lag zum Magneten äquatorial. Bei senkrecht zur Quadratebene gerichteter Gesichtslinie erzeugt ein starkes Magnetfeld die Lichtfigur Fig. 6, die in Fig. 7 vergrößert reproduziert ist (Substrat Sauerstoff).

Am meisten fällt, in eigelber Färbung, das Mittelvierseit mit den nach den Winkelpunkten gerichteten Lichtradien auf. Es ist umkränzt von einer etwa $1^1/_2$ mm breiten lila Zone. Jenseits dieser Zone sind die

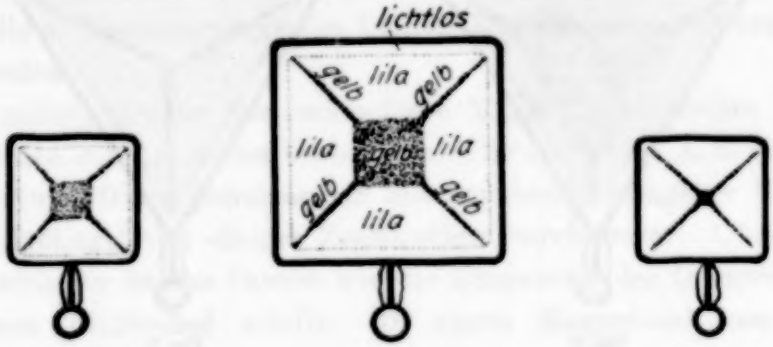


Fig. 6. Fig. 7. Fig. 8.

gelben Radien nicht erkennbar; sie erreichen also nicht die Winkelpunkte des Quadrats. Nach außen ist die lila Zone bis zum Draht scharf umgrenzt von einem ganz lichtlosen Raume. Derselbe war bei der benutzten Gasdichte nahe den Seitenmitten $^1/_2$ mm breit, an den Winkelpunkten etwa $1^1/_4$ mm.

Bei parallel zur Quadratebene und einer horizontalen Quadratseite gerichteten horizontalen Gesichtslinie erscheint die dunkle Zone durchschnitten von zwei gelben Strichen, die sich zu steil aufsteigenden, fast geraden hyperbolischen Lichtlinien verlängern; die Hyperbeln reichen bis zur Wand der 5 cm weiten Gefäßkugel und erregen dort gelbes Licht der Wandung. Von dem vorerwähnten Mittelvierseit geht eine viel lichtstärkere, schwach divergente Strahlenpyramide mit zur Quadratebene senkrechter Achse nach beiden Seiten ebenfalls bis zur Wandung. Bringt man die Röhre durch Drehen um die Axiallinie in ein schwächeres Feld, so verkleinert sich das Mittelvierseit und entsprechend auch der von ihm ausgehende helle, schwach divergente Mittelkegel. Das Innere des Quadrats zeigt bei senkrecht dazu gerichteter Visierlinie nur einen achtseitigen hellen gelben Stern im lila Felde, das durch einen schmalen

Dunkelraum von den Drahtseiten getrennt bleibt, aus ganz schmalen Linien mit sehr hellem Mittelpunkt.

Je weiter das Feld geschwächt wird, desto mehr verringert sich die Lichtstärke dieses Sterns, und zuletzt bleibt nur sein heller Mittelpunkt in ganz lichtlosem Raume zurück.

Bei äquatorialer Lage der Drahtebene und äquatorialer Gesichtslinie treten analog wie aus dem Kreisring auch bei dem Quadrat und sonstigen Polygonen geschweifte Lichtpyramiden aus der Drahtebene nach beiden Seiten der letzteren in den freien Gasraum hervor, wobei die Achsen der Pyramiden zu den Drahtebenen senkrecht stehen.

Fig. 9.

Im allgemeinen ist die (mindestens äußere) Ähnlichkeit auffallend, die zwischen diesen Erscheinungen positiver Strahlen und einer Gruppe von Erscheinungen bei Kathodenstrahlen besteht, die an analog geformten Kathoden auftreten. Es sei die Kathode z. B. ein Kreisring von etwa 1 cm Durchmesser. Dann treten zugleich mit den unmittelbar vom Ring radial ausgehenden Kathodenstrahlen („Primärstrahlen") auch noch gleichartige Strahlen auf, die im freien Raume der Kreisfläche an Stellen entspringen, in denen sich Primärstrahlen durchkreuzen und eine starke Ionisierung erzeugen. Diese im freien Raume entspringenden, ursprünglich allseitig gerichteten Strahlen werden durch die negative Ladung des Drahtringes abgestoßen und in Strahlenkegel kondensiert, deren Achse mit der Ebene des Kreisringes einen rechten Winkel bildet (Fig. 9). Wir haben es hier also mit sekundären Negativstrahlen zu tun. Die ganz analog gestalteten und entsprechend orientierten Strahlenkegel an Anoden werden wir entsprechend als sekundäre positive Strahlen betrachten dürfen.

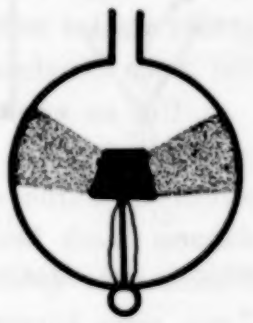


Fig. 10.

Schon früher habe ich sekundäre positive Strahlen an Metallanoden beschrieben [1]). Das Gemeinsame ihrer Entstehungsbedingungen war, daß verschiedene Kathoden oder Teile derselben Kathode einander so gegenüberstanden, daß die zugehörigen Kanalstrahlen durch gegenseitige Kreuzung Stellen im Gase stark ionisierten, und daß von diesen Stellen dann neue, sekundäre positive Strahlen ausgingen, die z. B. bei zwei einander parallelen geraden Kathodendrähten senkrecht oder nahe senkrecht zur gemeinsamen

[1]) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **12**, 661, 1910 und **16**, 545, 1914.

Ebene der beiden Drähte gerichtet waren. Besonders hell werden die Strahlen bei einer speziellen Anordnung, die ich im Druck noch nicht beschrieben habe, von der ich aber je ein Exemplar schon vor einer Reihe von Jahren dem Berliner Physikalischen Institut sowie dem Deutschen Museum in München überwiesen habe. Sie besteht darin, daß man als Kathode einen Drahtkreis von nur etwa 2 mm Durchmesser wählt. Dann gehen senkrecht zur Ebene dieses kleinen Drahtringes zwei helle, schwach divergente Bündel sekundärer Kanalstrahlen aus (die z. B. in Wasserstoff schön rosenrot gefärbt sind).

Diesen Bündeln an Kathoden ganz analog sind die an Anoden gleicher Form im Magnetfeld auftretenden positiven Sekundärstrahlen. Nur zeigte sich, daß man die Weite der betreffenden Kreisringe, um für die positiven Bündel das Optimum der Helligkeit zu erhalten, etwas größer wählen mußte (etwa 3 mm bei Anoden. statt 2 mm bei Kathoden). Bei 2 mm Durchmesser treten keine positiven Strahlen auf.

Um zu ermitteln, ob die von einer Hohlanode (Ring) ausgehenden positiven Strahlen in bezug auf die Öffnung nach außen oder nach innen streichen, wurde eine beiderseits schräg abgeschnittene Ringanode aus dünnem Blech benutzt. Die Anode war aus einem Zylinder von 7 mm Durchmesser gebildet, der so abgeschrägt war, daß seine längste Seite 7 mm, seine kürzeste 3 mm lang war. Die Gefäßkugel hatte 5 cm Durchmesser. Man erkennt dann bei Magnetwirkung in geringer Gasdichte deutlich, daß die Strahlen von den Öffnungen nach außen gehen; denn die Fußpunktflächen der Öffnungsstrahlen bilden zwei gut begrenzte gelb leuchtende Kreisflächen (von etwa 2 cm Durchmesser) mit besonders hellem Zentrum, welche (Fig. 10) bei der gezeichneten Orientierung der Anode höher liegen als die letztere. Der helle Strahl aus der Mitte der Öffnung geht zum hellen gelben Zentrum, zu dem Umfang der Kreise gehen die Grenzen des Strahlenkegels, die als dünne Lichtlinien erscheinen. Daß aber auch der gesamte Innenraum dieses Kegels von Strahlen erfüllt ist, folgt daraus, daß die beiden Kreise in ihrer ganzen Fläche (gelb) leuchten.

Sekundäre positive Strahlen treten auch bei nicht geschlossenen Anodenfiguren auf, z. B. bei Verwendung U-förmiger oder im Winkel gebogener Drähte oder bei gleichzeitiger Benutzung zweier paralleler oder gegeneinander geneigter, gerader, benachbarter Einzelelektroden.

Benutzt man z. B. als Anode einen U-förmig gebogenen Draht, so tritt, wie Fig. 11 andeutet, mitten zwischen den beiden gleich langen Schenkeln ein schmales, fast linear erscheinendes, den Schenkeln paralleles Bündel

heraus, das oberhalb der Drahtenden sich pinselartig verbreitert und im Magnetfeld eine schwache Krümmung nach der Normalseite zeigt. An Stelle der U-förmigen Elektrode kann man auch zwei einzelne, einander parallele gerade Drähte verwenden.

Eine Winkelanode mit zwei gleich langen Schenkeln (aus 1 mm starkem Kupferdraht), deren Winkel 45° betrug, ließ bei äquatorialer Lage der Winkelebene in der Halbierungslinie des Winkels (in Sauerstoff) ein helles, gelbes Bündel erscheinen, das ebenfalls sich zur Normalseite neigte und das um so weiter gegen den Winkelpunkt hin sich erstreckt, je stärker das Magnetfeld ist. Die Krümmung beginnt bereits zwischen den Schenkeln. Die Erscheinungen sind gleichartig z. B. bei 18 mm und bei 10 mm Schenkellänge und bei 45° wie bei 90° Winkelbreite.

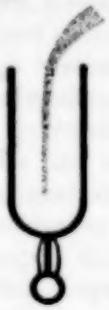


Fig. 11.

Fig. 12.

Im Magnetfeld wurden auch Drahtelektroden wie Fig. 13 und 14 bei äquatorial gestellter Wellenebene der Drähte benutzt. Dann traten aus der Mitte der Wellenebenen (z. B. in Sauerstoff gelbe) schmale Lichtbündel hervor, die bei äquatorialer Blickrichtung, in erster Annäherung (Näheres folgt unten) senkrecht zur Wellenebene des Drahtes (also axial) nach beiden Seiten dieser Ebene verlaufen.

Dabei zeigt sich, gleichviel welches die Anzahl der Wellen ist, daß die obersten wie die untersten Lichtstreifen etwas gekrümmt sind, wobei die obersten Streifen ihre Konkavität nach oben, die untersten nach unten richten. Die Erscheinungen sind gleichartig, wenn die Wellen oder „Zickzacks“ nicht aus runden Drähten, sondern aus schmalen Streifen gebogen sind. Bei allen diesen Anoden ist das freie Ende nach oben gerichtet. Vermutet wurde, daß bei diesen Krümmungen Längenunterschiede der einander benachbarten Draht- bzw. Blechschenkel mitspielen könnten. Daher wurden Drahtanoden, wie Fig. 15, mit parallelen, aber ungleich langen Schenkeln (z. B. von 20 bis 25 mm) benutzt. Zwischen den Schenkeln stieg jetzt ein sekundäres, schmales Bündelmaximum auf, das in dem Zwischenraum gerade und zentrisch verlief, oberhalb des kürzeren Schenkels aber starke Krümmung zu letzterem hin zeigte, und zwar für beide Feldrichtungen, und zwar merklich für beide in gleicher Stärke. Bei einer dreizinkigen Drahtanode, wie Fig. 16, war ebenfalls nicht die Feldrichtung maßgebend für die Richtung der gekrümmten Bündel, sondern die zwei aus dem Zwischenraum der Zinken aufsteigenden Bündel krümmten sich jedes zu dem ihm benachbarten kürzeren Draht.

Zur Erklärung der Krümmungen ist wohl anzunehmen, daß die Ablenkung der Bündel eine Abstoßung derselben durch die Anodendrähte, also das Gegenbild der Deflexion, der elektrostatischen Abstoßung von Kathodenstrahlen durch eine Kathode, darstellt. Nun war oben konstatiert, daß zweizinkige Gabeln mit gleich langen Schenkeln ein gekrümmtes Bündel auftreten lassen, dessen Krümmungssinn sich mit der Feldrichtung

Fig. 13.

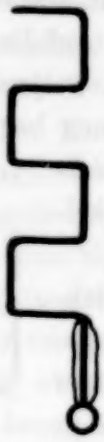


Fig. 14.

Fig. 15.

Fig. 16.

umkehrte, dergestalt, daß das Bündel im Magnetfeld sich stets nach der Normalseite neigte, und nochmalige Versuche bestätigten das frühere Ergebnis.

Die Krümmung der Bündel wird demnach mindestens durch zwei Ursachen bedingt:

1. durch die relative Länge der einander benachbarten Anoden,
2. durch die Richtung des magnetischen Feldes.

Ist die Visierlinie axial gerichtet, so sieht man ungefähr aus den Mitten der von den Wellenkonkavitäten umschlossenen Flächen schmale Strahlenbündel in äquatorialer Richtung hervorbrechen. Zusammen mit dem oben erwähnten System der zur Ebene der Wellen oder Zickzacks senkrechten (also axialen) Strahlen läßt die Erscheinung erkennen, daß die Bündel zusammen nicht lineare Streifen darstellen, sondern ganz breite schalenförmige Flächen bilden, wobei die den freien Enden der Drähte nahen Flächen nach oben, die den eingeschmolzenen Drahtenden entsprechenden Flächen nach unten gerichteten Konkavitäten darstellen.

Berlin-Schöneberg, Physikal. Laboratorium der Universitäts-Sternwarte, 30. Dezember 1926.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, Berlin-Dahlem.)

Versuche über die Rekristallisation von Metallen.

Von **R. Karnop** und **G. Sachs.**

Mit 34 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Januar 1927.)

Kristalle von Aluminium rekristallisieren nach Dehnungen wesentlich schwerer als feinkristallines Material. Um einen Kristall bei einer bestimmten Temperatur zur Rekristallisation zu bringen, muß er um eine drei- bis viermal so große Querschnittsverminderung gedehnt werden wie ein Kristallhaufwerkstab. — Bei höheren Temperaturen gedehnte Kristalle besitzen ein geringes Rekristallisationsvermögen. Bei 550° und darüber zerrissene Kristalle rekristallisieren bis zum Schmelzpunkt nur in der Spitze des Fließkegels. Das Rekristallisationsvermögen nimmt mit wachsender Recktemperatur stetig ab; besonders stark zwischen 450 und 550°. — Im Fließkegel bei 450 bis 650° zerrissener Kristalle liegen die Gitterteilchen in einer einfachen kristallographischen Lage, die von der Lage kalt zerrissener Kristalle abweicht. Die Endlage im Fließkegel der warm zerrissenen Kristalle hängt von ihrer Anfangsorientierung ab. — Aluminiumkristalle und Kupferblech entfestigen sich beim Glühen früher, als eine Rekristallisation nachweisbar ist.

Obwohl die Rekristallisationserscheinungen ihrer technischen Bedeutung wegen Gegenstand zahlreicher sehr eingehender Untersuchungen gewesen sind[1]), begegnet eine einigermaßen vollständige, systematische Darstellung großen Schwierigkeiten. Einfachen zahlenmäßigen Beziehungen zwischen Deformationsgrad, Rekristallisationstemperatur und Korngröße, die auch einleuchtend thermodynamisch gedeutet worden sind, stehen derart verwickelte Zusammenhänge gegenüber, daß die quantitativen Vorstellungen höchstens einen kleinen Ausschnitt der Erscheinungen erfassen können.

Ungeklärt ist ferner die Verknüpfung der Rekristallisation mit den mechanischen Eigenschaftsänderungen. Obwohl nach den zahlreichen engen Zusammenhängen beide Erscheinungen derselben Quelle entspringen müssen, lassen sie sich doch vielfach voneinander trennen. So beginnt die mechanische Entfestigung sowohl bei Kristallen[2]) als auch bei

---

[1]) Literatur s. G. Sachs, Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, S. 168. Leipzig 1925.

[2]) G. Masing und M. Polanyi, Erg. Exakt. Naturwiss. II, S. 177—245, 1923; M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684—712, 1925; F. Koref, ZS. f. Metallkde. **17**, 213—220, 1925.

Kristallhaufwerken[1]) erheblich unterhalb der Temperaturen, für die eine Neubildung des Gefüges, die „Rekristallisation", nachweisbar ist („Erholung"). Die Rekristallisationserscheinungen lassen sich auch sehr wahrscheinlich mit der Anwesenheit innerer Spannungen oder Gitterverkrümmungen verknüpfen[2]), während die mechanischen Vorgänge vorläufig ganz eigene Wege gehen[3]).

Die meisten systematischen Untersuchungen über Rekristallisation sind an feinkristallinem Material durchgeführt worden. Hierbei ist aber eine sichere Deutung infolge der Mannigfaltigkeit der Vorgänge (Kornzerfall, Neubildung, Kornwachstum) und der geringen Unterschiede im Gefüge des Ausgangs- und Endmaterials schwierig.

Es erschien daher von Wert, solchen Rekristallisationsvorgängen eingehender nachzugehen, bei denen entweder als Anfangs- oder als Endzustand einzelne Kristalle vorlagen.

Zu den Untersuchungen wurden hauptsächlich Aluminiumkristalle in Form zylindrischer Stäbchen von 5 mm Durchmesser verwendet, die nach dem Rekristallisationsverfahren von Carpenter und Elam[4]) gewonnen wurden.

Der Herstellungsgang besteht in folgenden Stufen: 1. Ziehen des angelieferten Drahtes durch eine Düse auf 5 mm Durchmesser, 2. Glühen bei 550° (6 Stunden) zur Beseitigung der Kaltverformung und Herstellung eines feinkörnigen Zustandes, 3. Dehnen in einer Zerreißmaschine um 2 Proz. zur Erzielung günstiger Keimbildung bei Erhitzung, 4. sechs Tage Glühen (in einem Heraeus-Ofen) bei stetig von 450 bis 550° ansteigender Temperatur. Danach mußte noch 12 bis 24 Stunden bei 600 bis 640° geglüht werden, um die kleinen an der Oberfläche zurückgebliebenen Kristalle so weit aufzunehmen, daß sie beim Anätzen (mit 20 prozentiger Flußsäure, konz. Salzsäure) völlig verschwanden. Die bisweilen beobachtete reihenweise Anordnung dieser kleinen Kristalle an Riefen, die durch den Ziehvorgang entstanden waren, zeigt, daß das Ausglühen bei 550° nicht in allen Fällen zur Beseitigung der Vor-

---

[1]) C. H. C. Carpenter und C. F. Elam, Journ. Inst. Met. **25** (I), 259—307, 1921; G. Sachs und E. Schiebold, ZS. f. Metallkde. **17**, 400—402, 1925; Frh. v. Göler und G. Sachs, ebenda **19**, 89—92, 1927.

[2]) M. Polanyi und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **17**, 227—228, 1925; W. Feitknecht, Journ. Inst. Met. **35** (I), 131—172, 1926.

[3]) G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **18**, 209—212, 1926.

[4]) H. C. H. Carpenter und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **100**, 329—353, 1921; H. C. H. Carpenter, Journ. Iron. Steel Inst. **107**, 175—211, 1923.

behandlung ausreichte. Die Notwendigkeit einer zusätzlichen Behandlung bei 600 bis 640° dürfte aber wohl ihren Grund darin finden, daß an Stelle des gewünschten reinsten Handelsaluminiums mit 99,5 Proz. Al von der betreffenden Firma ein Material mit nur 99,1 Proz. Al (0,4 Proz. Fe: 0,5 Proz. Si) geliefert war. Die Folge des hohen Nachglühens war gelegentlich eine „Überhitzung" der Kristalle, die sich in einem Versagen der Korngrenzen sowie in ganz unregelmäßigen Ausbildungen der Fließkegel bei Zerreißversuchen äußerte. Der Grund für diese Erscheinungen dürfte in der örtlichen Anreicherung von Verunreinigungen (Si, $FeAl_3$), besonders in den Korngrenzen, liegen.

Abgesehen davon bot die Herstellung der Kristalle im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Die Ausbeute an großen Kristallen war erheblich höher, wenn der heißeste Punkt des Ofens nicht mit der Mitte, sondern mit einem Ende des Stabpakets zusammenfiel. Z. B. waren in einem Falle, als die eine Seite des Ofens weniger abgedichtet war, unter 61 Stäbchen etwa 40, die zu mehr als Dreiviertel der Stablänge aus einem Kristall, 15, die aus 2 Kristallen, und 6, die aus mehr als 2 Kristallen bestanden. Die Ausbeute an einzelnen Kristallen betrug also 60 Proz. Bei sorgfältigerem Abschluß des Ofens bestand etwa die Hälfte aller Stäbchen aus 2 Kristallen. In zwei Fällen, wo Zweifel an der Gleichmäßigkeit der Temperatursteigerung bestanden, bildeten sich bei den meisten Stäbchen nur kurze Kristalle von einigen Zentimetern Länge aus.

Von einer Reihe von Kristallen verschiedener Gruppen wurde die Orientierung bestimmt, entweder röntgenographisch nach dem Verfahren von Schiebold und Sachs[1]) mittels Laueaufnahmen oder an Hand der Ätzreflexe nach dem Verfahren von Bridgman[2]). Während die erste Untersuchung an 12 Kristallen verschiedener Herkunft eine Bevorzugung der Würfelflächendiagonale als Achsenrichtung der Kristalle ergab, traten in späteren Gruppen gerade solche Lagen besonders selten auf. Diese Verschiedenheiten sind sehr auffällig, und es erscheint möglich, daß das Wachstum der Kristalle von kleinen, unkontrollierbaren Einflüssen stark abhängig ist.

A. Rekristallisationsbeginn bei Kristallen und Kristallhaufwerkproben. Die Rekristallisationsfähigkeit des einzelnen Kristalls ist, wie nach den Versuchen von Polanyi und Schmid[3]) an Zinn sowie

[1]) E. Schiebold und G. Sachs, ZS. f. Krist. **63**, 34—48, 1926.
[2]) P. W. Bridgman, Proc. Am. Acad. **60**, 306—383, 1925.
[3]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684—712, 1925.

von Carpenter und Elam[1]) an Aluminium bekannt ist, wesentlich geringer als die der Kristalle in feinkristallinem Material (Haufwerk).

Wie Fig. 1 zeigt, gilt auch für Kristalle bezüglich der Temperatur beginnender Rekristallisation die gleiche Regel wie für feinkristallines Material: Je stärker die Reckung, desto niedriger liegt diese Temperatur[2]). Und zwar verlaufen nach Fig. 1 die Kurven für Kristalle und Kristallhaufwerkproben sehr ähnlich und stehen sogar in einfacher Beziehung

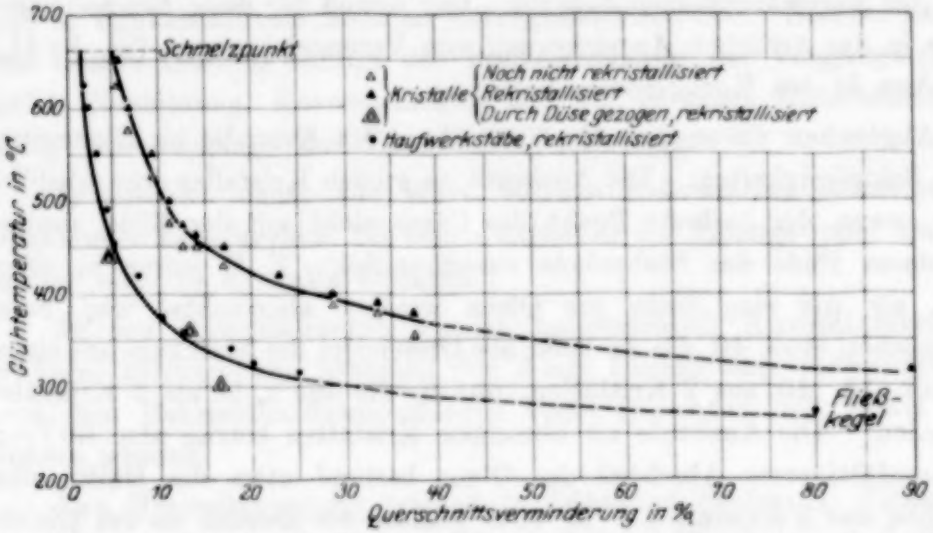


Fig. 1. Temperaturen beginnender Rekristallisation für gedehnte Kristalle und Kristallhaufwerkstäbe aus Aluminium (Glühdauer $^1/_2$ Std.).

zueinander: Der Rekristallisationsbeginn liegt für einen Kristall mit bestimmter Querschnittsverminderung und einen um den dritten bis vierten Teil davon verjüngten feinkristallinen Stab (ein Drittel bei kleinen Deformationen, ein Viertel bei großen) bei den gleichen Temperaturen[3]).

Ähnlich ist auch das Verhältnis zwischen einer mittleren Spannungs-Deformationskurve der Kristalle und den Kurven von Kristallhaufwerkproben[4]); doch ist ein solcher Vergleich vorläufig noch unsicher, da die

[1]) H. C. H. Carpenter u. C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 171—180, 1925.

[2]) Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß ein Stab nach dem Recken je eine halbe Stunde auf stufenweise (25 bis 50°) steigende Temperatur gebracht wurde, bis Rekristallisation erkennbar war (nach Anätzen mit HF HCl).

[3]) Bei den Kristallen hätte nach unseren Untersuchungen als physikalische Bezugsgröße für die Verformung die kristallographische Abgleitung statt der Querschnittsverminderung zugrunde gelegt werden müssen. Doch wäre hierdurch die Darstellung der Versuche sehr viel umständlicher geworden. Außerdem fehlt für einen Vergleich mit den Kristallhaufwerkproben vorläufig noch die Vergleichsbasis. Wie Fig. 1 zeigt, ist jedenfalls auch in der gewählten Darstellung die Übereinstimmung groß genug, um die Gesetzmäßigkeit hervortreten zu lassen.

[4]) R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 116—139, 1927; vgl. auch H. C. H. Carpenter und C. F. Elam, a. a. O.

verschiedenen Kurven wegen ihrer verschiedenen physikalischen Bedeutung nicht ohne weiteres einander gegenübergestellt werden dürfen.

Wird als Deformation, wie bei den vorliegenden Versuchen, Dehnen durch Zugbeanspruchung gewählt, so lassen sich gleichmäßige Deformationen nur bis zur Höchstlast verwirklichen, d. i. bei Kristallen je nach der Orientierung bis etwa 20 bis 70 Proz. Dehnung (= 15 bis 40 Proz. Querschnittsverminderung), bei Kristallhaufwerkproben bis 30 (bzw. 25) Proz. Um einen Anhalt für den Rekristallisationsbeginn bei hohen Deformationsgraden zu erhalten, wurden noch diejenigen Temperaturen bestimmt, bei denen die Spitze des Fließkegels zerrissener Stäbe zu rekristallisieren begann. Die dazugehörigen Deformationsbeträge wurden aus einigen Messungen für Kristalle zu 90 Proz. Querschnittsverminderung, für Kristallhaufwerkproben zu 80 Proz. angesetzt. Wie Fig. 1 zeigt, fügen sich diese Beobachtungen gut in den Verlauf der Kurven ein.

Der große Unterschied zwischen der Rekristallisationsfähigkeit einzelner Kristalle und feinkristallinen Materials besteht jedoch nur dann, wenn der Kristall frei von jeder äußeren Behinderung die Form annehmen kann, der er bei ungestörter einfacher und doppelter Gleitung zustrebt [1]). Wird dagegen ein Kristall durch eine Düse gezogen, so daß seine geometrische Gestaltsänderung annähernd die gleiche ist wie die der Kristalle im Haufwerkverbande bei Dehnung oder Ziehen durch eine Düse, so verhalten sich beide auch in jeder anderen Beziehung gleichartig. Wie ebenfalls Fig. 1 zeigt, rekristallisieren solche Kristalle bei ebenso niedrigen Temperaturen wie feinkristallines Material, das, gedehnt und durch eine Düse gezogen, annähernd gleiche Rekristallisationstemperaturen besitzt. Ferner erwies sich auch bei einigen Versuchen die Verfestigung in beiden Fällen als gleich groß; auch die Deformationstextur ist gleichartig und eine ganz andere als beim gedehnten Kristall [2]).

Das verschiedenartige Verhalten der freien Kristalle und der Kristalle im Verband wird also nicht durch die Anwesenheit von Korngrenzen [3]) bedingt, sondern durch den Grad der Behinderung ihres kristallographischen Verformungsbestrebens. Insbesondere kann dabei die Korngröße von sehr erheblichem Einfluß sein, weiterhin auch die Art der Deformation usw. Die geringe Übereinstimmung von Zahlenangaben über

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, a. a. O.

[2]) G. Sachs u. E. Schiebold, Naturwiss. **13**, 964—968, 1925. Vgl. auch die Versuche von M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. techn. Phys. **5**, 580—589, 1924.

[3]) Auch bei den durch Düsen gezogenen Kristallen lassen sich Korngrenzen durch Ätzen deutlich nachweisen.

Rekristallisationstemperaturen[1]) in der Literatur wird durch diese Tatsachen verständlich. Der Reinheitsgrad hat bei Aluminium, wie an anderer Stelle gezeigt wird[2]), keinen merklichen Einfluß auf den Rekristallisationsbeginn.

B. Gefügeänderungen bei der Rekristallisation von Kristallen. Während bezüglich des Rekristallisationsbeginns verschieden orientierte Kristalle sich einer einfachen Gesetzmäßigkeit unterordnen, sind die äußeren Veränderungen der Kristalle bei der Rekristallisation sehr mannigfaltig. Sowohl das Aufzehren des verformten Kristalls durch die neuerschienenen „Keime", als auch die Ausbildung der Gestalt und Größe der neuen Kristalle erfolgt von Fall zu Fall in verschiedenartiger Weise. Ein einheitlicher Gesichtspunkt für die Einordnung dieser Erscheinungen hat sich bisher nicht finden lassen.

In Fig. 2 bis 11 sind einige typische Beobachtungen im Bilde wiedergegeben.

Danach lassen sich zwei Ausbildungsformen der Rekristallisation unterscheiden, die in extremen Fällen ein recht verschiedenes Aussehen zeigen. Bei einer Anzahl von Kristallen, besonders solchen, die verhältnismäßig geringe Dehnungen erlitten hatten, erscheinen entsprechend Fig. 2 als erste sichtbare Zeichen der Rekristallisation einige kleine scharf begrenzte neue Kristalle, und zwar in der Regel im gleichmäßig gedehnten Mittelteil unmittelbar am Übergang zu den Kristallenden, die von den Einspannungen oder den Stoßstellen zweier Kristalle behindert und in der Dehnung zurückgeblieben sind. Bei weiterer Rekristallisation bilden sich dann mehrere Kristalle, die den ganzen Querschnitt einnehmen. Die neuen Korngrenzen folgen, wie Fig. 3 zeigt, ungefähr früheren Gleitflächen (Fig. 4). Bisweilen läßt sich, wie in Fig. 5, diese Einstellung schon erkennen, wenn an verschiedenen Stellen des Kristalls gleichorientierte „Keime" entstehen. Da in solchen Fällen stets nur parallele Begrenzungsflächen auftreten, dürfte diese Form der Rekristallisation nach Gleitbewegungen auf einem einzigen Gleitsystem entstehen, d. h. also im ersten Stadium der Dehnung[3]).

---

[1]) E. Rassow und L. Velde, ZS. f. Metallkde. **13**, 557, 1921; E. Rassow, ebenda, S. 558, 1921; E. Wetzel, Mitt. Kaiser Wilhelm-Institut f. Met. Forsch. **1**, 24—40, 1922.

[2]) Frh. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde., a. a. O.

[3]) G. J. Taylor und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. (A) **102**, 643—667, 1923 **108**, 28—51, 1925; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Phys. **41**, 103—115, 1927; R. Karnop und G. Sachs, ebenda **41**, 116—139, 1927.

Fig. 2. „Rekristallisationskeime" in einem schwach gereckten und geglühten Aluminiumkristall (Vergr. 2,4 mal).

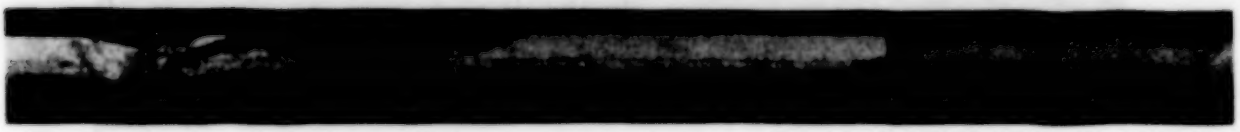


Fig. 3. Rekristallisierter Aluminiumkristall, dessen neue Kristalle längs Gleitflächen aneinandergewachsen sind (Vergr. 1,5 mal).

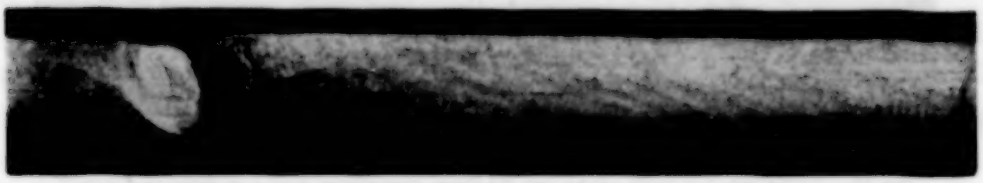


Fig. 4. Gleitlinien in einem gedehnten Aluminiumkristall (Vergr. 2,6 mal).

Fig. 5. Gleichorientierte Rekristallisationszonen in einem Aluminiumkristall, in Richtung der Gleitflächen gestreckt (nat. Größe).

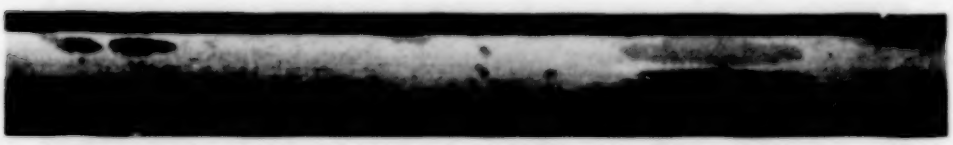


Fig. 6. Rekristallisationsbereiche in einem um 40 Proz. gereckten und bei 400° geglühten Aluminiumkristall (Vergr. 1,6 mal).

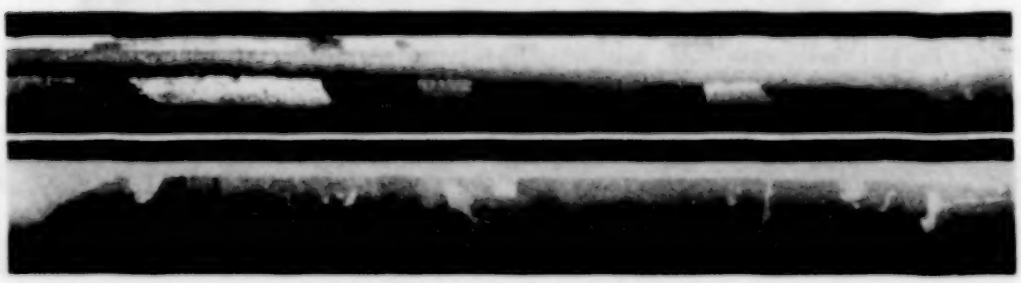


Fig. 7. Aluminiumkristalle mit rekristallisierten Längszonen (Vergr. 1,6 mal).

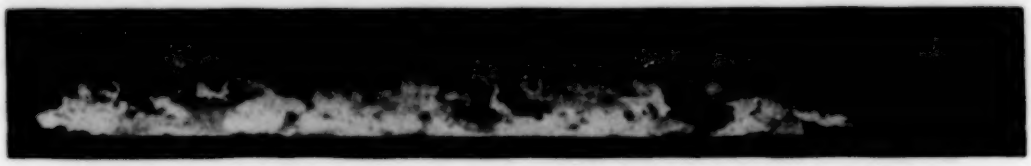


Fig. 8. Zerfetzte Kristalle eines um 60 Proz. gereckten und bei 375° geglühten Aluminiumkristalls (Vergr. 2,0 mal).

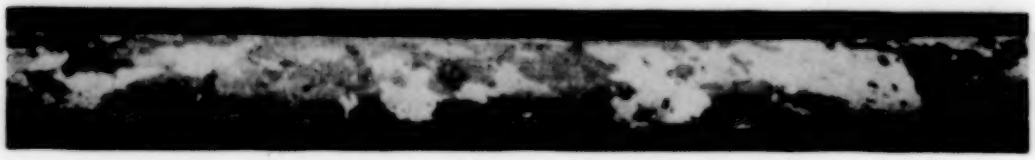


Fig. 9. Der gleiche Kristall wie in Fig. 22, bei 500° geglüht (Vergr. 2,0 mal).

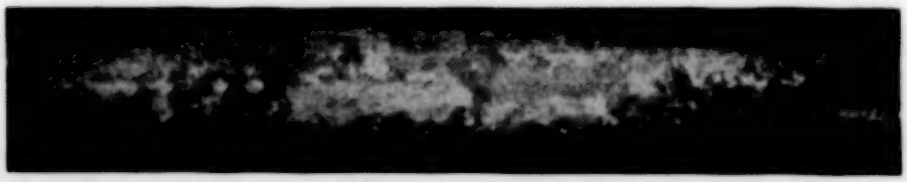


Fig. 10. Zerfetzte Kristalle eines um 63 Proz. gereckten und bei 360° geglühten Aluminiumkristalls (Vergr. 2,0 mal).

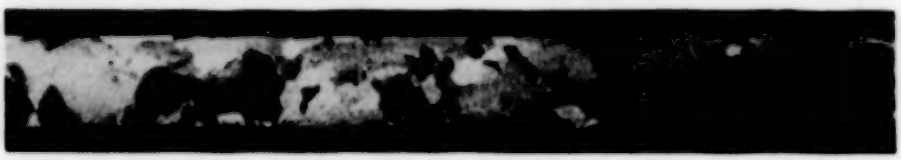


Fig. 11. Der gleiche Kristall wie in Fig. 24, bei 635° geglüht (Vergr. 2,0 mal).

Fig. 12. Unmittelbar unter dem Schmelzpunkt rekristallisierter Aluminiumkristall mit Reliefbildung (Vergr. 5,4 mal).

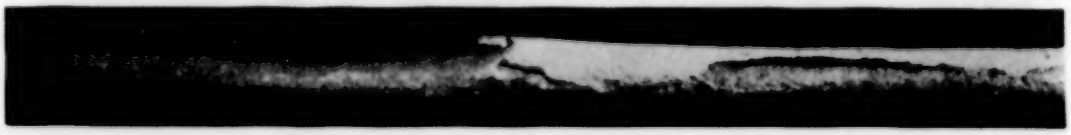


Fig. 13. Angeschmolzenes Kristallstäbchen aus Aluminium (Vergr. 1,4 mal).

Nach hohen Dehnungen bilden sich dagegen zunächst, wie Fig. 6 und 7 erkennen lassen, unregelmäßig begrenzte rekristallisierte Bereiche. Verschiedentlich entstand auch auf jeder Breitseite des gedehnten Bandes eine Längszone mit zahlreichen zerfetzten Kristallen. Bei weiterer Rekristallisation wachsen sie dann über den ganzen Querschnitt hinweg, wobei sie zunächst zerfetzt bleiben (Fig. 8 und 10), und die Korngrenzen erst bei Temperaturen dicht unter dem Schmelzpunkt scharf und glatt werden (Fig. 9 und 11). Die Kristalle fallen hierbei auch nach verhältnismäßig geringen Reckungen wesentlich kleiner aus als im ersten Falle. Ein solches Gefüge kommt offenbar dann zustande, wenn die Dehnung durch gleichzeitiges Gleiten auf zwei Gleitsystemen entstanden ist. Man vergleiche etwa den gleichmäßig gedehnten Teil und den Fließkegel in Fig. 3 und 4.

Die Ausbildung des Rekristallisationsgefüges ist also von der Art der vorangegangenen Verformung abhängig. Je einfacher der Deformationsvorgang, desto sauberer und gleichmäßiger fällt anscheinend auch das neuentstandene Korn aus.

Bei Rekristallisation dicht unter dem Schmelzpunkt konnte mehrfach, wie aus Fig. 12 erkennbar, eine Reliefbildung an den Korngrenzen beobachtet werden. Dieser Vorgang hat aber wahrscheinlich nichts mit der Rekristallisation zu tun, sondern dürfte den Beginn des Schmelzvorganges in den an Verunreinigungen reichen Korngrenzen anzeigen, der sich häufig entsprechend Fig. 13 in einem Abschieben in den Korngrenzen äußert.

C. Rekristallisationsvermögen und Recktemperatur. Der Einfluß der Temperatur, bei der die Reckung vorgenommen wird, auf den Rekristallisationsbeginn ist bisher nicht systematisch untersucht, ja kaum in Erwägung gezogen worden. Manche Forscher glauben sogar, die bei einer Temperatur gefundenen zahlenmäßigen Ergebnisse ohne weiteres auch auf eine andere Temperatur übertragen zu dürfen.

Es wird daher in der Regel angenommen, daß während des Dehnens bei Temperaturen, die oberhalb des Rekristallisationsbeginns (nach Verformungen bei Raumtemperatur) liegen, schon Rekristallisation eintritt. Es ergibt sich daraus zwanglos die übliche Trennung zwischen einem Bereich der Kaltverformung und einem solchen der Warmverformung. Versuche an Zinnkristallen[1]) sowie an Kupfer und Eisen bestätigten[2])

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684—712, 1925.
[2]) H. Hanemann, ZS. f. Metallkde. **17**, 316—319. 1925.

diese Anschauung. Ein zahlenmäßiger Vergleich der Verhältnisse bei verschiedenen Recktemperaturen ist jedoch bisher nicht versucht worden.

Fig. 14. Bei 650° zerrissener Aluminiumkristall, mit rekristallisierter Fließkegelspitze (Vergr. 4,2 mal).

Die Versuche an Aluminiumkristallen [1]) ergaben nun, daß oberhalb 500° zerrissene Kristalle entsprechend Fig. 14 nur in der äußersten Spitze des Fließkegels rekristallisierten. Eine durchgängige Rekristallisation zerrissener Aluminiumkristalle während des Versuches tritt überhaupt

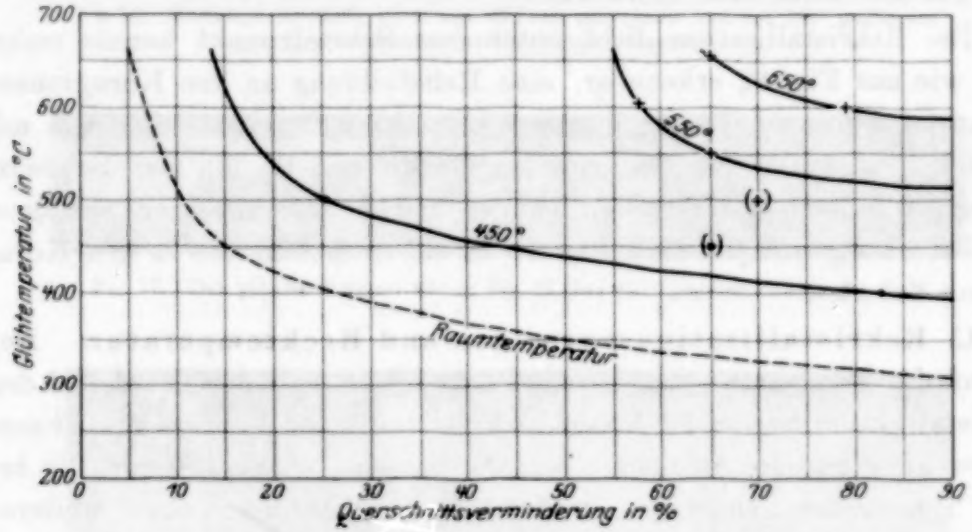


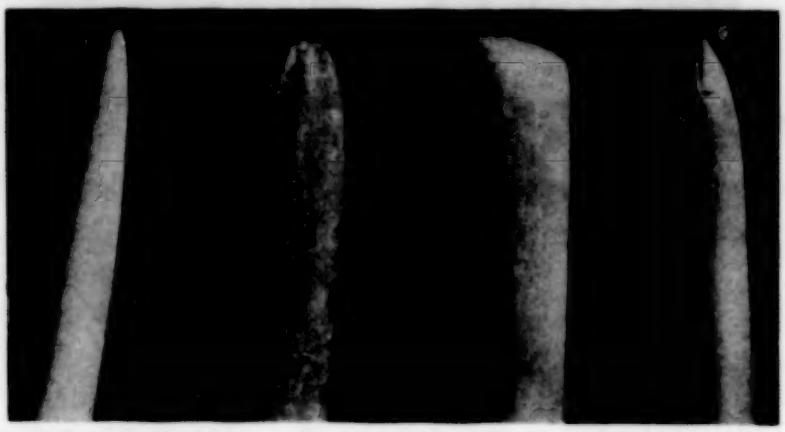
Fig. 15. Temperaturen beginnender Rekristallisation bei verschiedenen Temperaturen gedehnter Kristalle (Glühdauer $^1/_2$ Std.).

nicht ein. Eine Unterscheidung zwischen Warmverformung und Kaltverformung ist hier demnach auf Grund der Rekristallisation unmöglich.

[1]) Die Versuche sind mit Hilfe eines kleinen, für diesen Zweck gebauten Chromnickeldrahtofens auf einer Zerreißmaschine von L. Schopper, Leipzig, bis 200 kg Höchstlast durchgeführt worden. Herrn L. Schopper sei auch an dieser Stelle für die bereitwillige Überlassung der Maschine, sowie der Lippeschen Draht-, Nagel- und Schraubenfabrik, Berlin, für die Schenkung des Chromnickeldrahtes gedankt. Die Dauer der Versuche war im Durchschnitt $^1/_4$ Stunde.

Der Fließkegel warm zerrissener Kristalle rekristallisiert nach Fig. 14 nur bis zu einer Stelle, an der die örtliche Dehnung des Materials sehr viel größer ist als nach Fig. 1 die Dehnung solcher Kristalle, die nach Recken bei Raumtemperatur oberhalb 400° rekristallisieren. Die bei 550° und höher zerrissenen Kristalle rekristallisieren sogar bis zum Schmelzpunkt nur zu einem kleinen Teil des Fließkegels.

Werden die warm zerrissenen Kristalle bei höheren Temperaturen geglüht, so rekristallisieren die stets (infolge des unvermeidlichen Temperaturgefälles) konischen Kristalle (vgl. Fig. 16) ein weiteres



450 bis 650°. Raumtemperatur bis 350°.

Fig. 16. Fließkegel von Aluminiumkristallen bei verschiedenen Temperaturen (Vergr. 2,4 mal).

Stück [1]). Wie Fig. 15 zeigt, ist aber die örtliche Deformation (Querschnittsverminderung), die bei einer bestimmten Glühtemperatur zur Rekristallisation führt, um so größer, je höher die Recktemperatur ist. Das Rekristallisationsvermögen von gedehnten Aluminiumkristallen ist also um so geringer, je höher die Recktemperatur ist.

Aus Fig. 15 kann auch trotz des geringen Umfanges des Versuchsmaterials entnommen werden, daß die Rekristallisationsfähigkeit besonders stark im Temperaturintervall zwischen 450 und 550° abnimmt, also im Hauptbereich der Rekristallisation bei gewöhnlicher Temperatur deformierter Kristalle. Die bei 550° gedehnten Kristalle weichen in ihrem Verhalten von den bei 650° weniger ab als von den bei 450°

[1]) Gemessen wurde der Querschnitt an derjenigen Stelle, bis zu der die Rekristallisation gerade noch fortgeschritten war. Die Untersuchungspunkte in Fig. 15 sind Mittelwerte von je drei Versuchen. Die Ergebnisse der Versuche waren ungleichmäßig. Doch ist der Einfluß der Temperatur in Fig. 15 klar zu erkennen, so daß auf genauere Versuche verzichtet werden konnte.

gedehnten. Bei Recktemperaturen unter 400° ist der Einfluß der Temperatur gering.

Um den Einfluß der Versuchsgeschwindigkeit festzustellen, wurden einige Kristalle bei 650° innerhalb 5 bis 10 Sekunden zerrissen. Sie

Fig. 17. Fließkegel von Aluminiumkristallen mit mehreren Kristallen im Querschnitt (Vergr. 5 mal).

rekristallisierten sehr verschieden, ohne aber sichere Unterschiede gegenüber den langsam zerrissenen Kristallen zu zeigen. Der Einfluß der Geschwindigkeit ist demnach bei Aluminiumkristallen gering, im Gegensatz zu Zinnkristallen [1]).

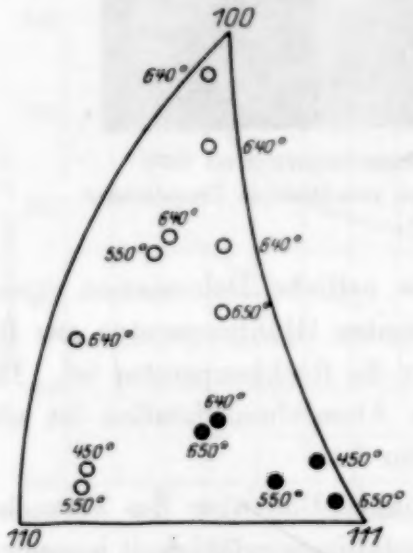


Fig. 18. Abhängigkeit der Fließkegelgestalt von der Orientierung bei Warmzerreißversuchen. (Die Zahlen geben die Versuchstemperatur an.)

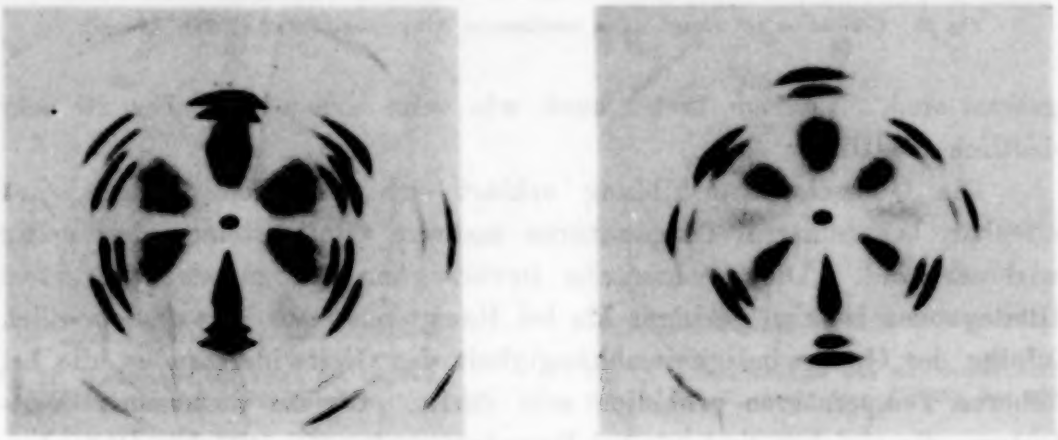
● Runde Fließkegel.
○ Fließkegel m. elliptischem Querschnitt.

Der Fließkegel verjüngte sich bei höherer Temperatur, wie Fig. 16 zeigt, zu einer Schneide oder Spitze, während bei Temperaturen bis 350° die charakteristische doppelte Schneide entsteht. Die völlige Verjüngung tritt nur bei gleichzeitiger Rekristallisation auf, doch ergibt die Beteiligung mehrerer Kristalle noch keine Erklärung hierfür, da bei Raumtemperatur und mehreren Kristallen im Querschnitt der Fließkegel sich deutlich aus denen mehrerer Kristalle zusammensetzt (Fig. 17). Vielmehr wird wohl eine mehrfach wiederholte Rekristallisation zur Erklärung der Schneidenbildung mit herangezogen werden müssen.

D. Der Verformungsmechanismus bei höheren Temperaturen. Das Aussehen der warm zerrissenen Kristalle weicht, wie Fig. 16 zeigt,

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, a. a. O.

besonders noch darin von den bei Temperaturen bis 350° zerrissenen ab, daß auch im schwach gedehnten Teil alle Querschnittsrichtungen sich erheblich verkleinert haben. Es lassen sich dabei aber deutlich zwei Gruppen unterscheiden: Kristalle mit nahezu elliptischem und solche mit fast rundem Querschnitt; und zwar ist nach Fig. 18 [1]) die Querschnittsform durch die kristallographische Lage der Kristallachsen bestimmt. Alle Stäbchen, deren Achse einen kleinen Winkel mit einer Würfeldiagonalen [111] einschließt, zerrissen mit nahezu rundem Querschnitt,



a) Runder Fließkegel: Drehachse = [111].

b) Fließkegel mit elliptischem Querschnitt: Drehachse = [100].

Fig. 19. Drehaufnahmen von Fließkegeln warm zerrissener Kristalle. (Strahlung: Mo—K_α und K_β. Lilienfeldröhre 70 kV, 7 mA).

während Kristalle mit anderen Orientierungen einen mehr elliptischen Querschnitt annahmen. Bei einem Vorversuch mit starkem Temperaturgefälle zeigte es sich übrigens, daß in der ersten Gruppe bei Temperatursteigerung sich die Querschnittsgestalt ziemlich unvermittelt bei einer nicht näher festgestellten Temperatur änderte.

Aus einigen Röntgenaufnahmen (Fig. 19) nach dem Drehkristallverfahren (mit der Stabachse als Drehachse) geht hervor, daß die Kristallachse bei Fließkegeln mit rundem Querschnitt nahezu parallel einer Würfeldiagonalen steht (Fig. 19 a), bei solchen mit elliptischem Querschnitt dagegen in die Richtung einer Würfelkante fällt (Fig. 19 b). Der Dehnungsvorgang geht also bei höherer Temperatur wesentlich anders

[1]) Fig. 18 stellt die ebene Projektion eines sphärischen Dreiecks dar. Hierin bedeuten die leeren und vollen Kreise Ausstichpunkte der Stabachsen aus einer dem Kristallgitter umschriebenen „Polkugel", wobei die drei Kristallrichtungen [100], [110], [111] in den Eckpunkten des sphärischen Dreiecks ausstechen.

vor sich als bei Raumtemperatur, wo die Endlage der Stabachse stets eine [112]-Richtung ist[1]).

Die systematische Abhängigkeit von der Orientierung zeigt, daß auch bei Warmreckung kristallographische Gesetzmäßigkeiten ausschlag-

Fig. 20. Gleitlinien auf einem warm zerrissenen Aluminiumkristall (Vergr. 2,6 mal).

gebend sind. Vielfach traten auch wie beim Kristall der Fig. 20 sehr deutlich Gleitlinien auf.

Die Querschnittsausbildung erklärt sich zwanglos dadurch, daß offenbar bei höheren Temperaturen mehrere Gleitsysteme gleichzeitig wirksam sind. Die mechanische Bevorzugung der günstig gelegenen Gleitsysteme ist also geringer als bei Raumtemperatur[2]), wahrscheinlich infolge der Geschwindigkeitsabhängigkeit des Gleitwiderstandes, die bei höheren Temperaturen erheblich sein dürfte. Ob die wirksamen Gleitsysteme die gleichen sind wie bei Raumtemperatur (Gleitfläche: Oktaederfläche; Gleitrichtung: Würfelflächendiagonale), wurde nicht untersucht.

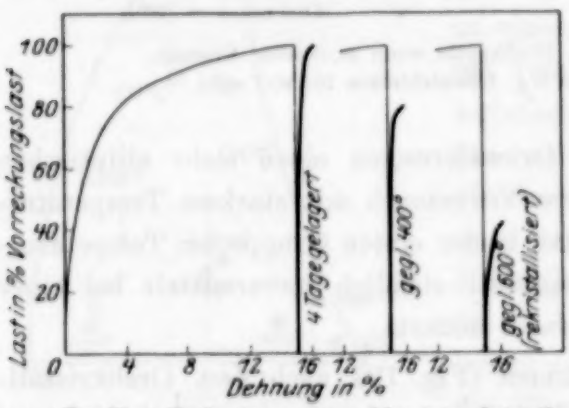


Fig. 21. Entfestigung von Aluminiumkristallen durch Glühen (Last-Dehnungskurven).

E. Erholung und Rekristallisation. Neben der Rekristallisation ist die Veränderung der mechanischen Eigenschaften, die „Entfestigung", die auffälligste, mit dem Glühen deformierter und verfestigter Metalle verbundene Erscheinung. Nach zahlreichen bisherigen Untersuchungen kann eine solche Entfestigung weitgehend ohne nachweisbare Gefügeänderungen stattfinden, sowohl beim einzelnen Kristall als auch bei Kristallhaufwerken („Erholung").

Die durch Fig. 21 bis 25 veranschaulichten Versuche an Aluminiumkristallen zeigen, daß auch hier kein unmittelbarer Zusammenhang

[1]) G. J. Taylor und C. F. Elam, a. a. O.
[2]) Frhr. v. Göler und G. Sachs, a. a. O; R. Karnop und G. Sachs, a. a. O.

zwischen den mechanischen Eigenschaftsänderungen und der Rekristallisation feststellbar ist. Aus den Dehnungskurven (Fig. 21) von Kristallen, die um etwa 15 Proz. gedehnt und dann bei verschiedenen Temperaturen $^1/_2$ Stunde geglüht wurden, ergibt sich schon bei 400° eine starke Entfestigung. Die Laueaufnahmen (Fig. 22 bis 25) lassen dagegen bei 400° noch keinerlei nachweisbare Veränderung des Gefüges erkennen. Die durch

Fig. 22. Laueaufnahme eines um 15 Proz. gedehnten Aluminiumkristalls.

Fig. 23. Laueaufnahme des gleichen Kristalls wie in Fig. 22, nach dem Glühen bei 400°.

Fig. 24. Laueaufnahme eines um 15 Proz. gedehnten Aluminiumkristalls.

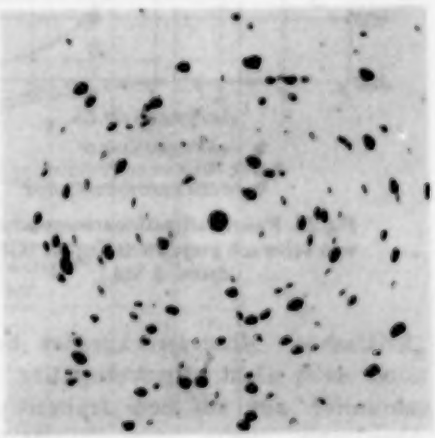


Fig. 25. Laueaufnahme des gleichen Kristallstäbchens wie in Fig. 24, nach dem Glühen bei 600°.

die Deformation verzerrten Interferenzflecken in Fig. 22 („Asterismus") haben weder ihre Gestalt im Sinne einer Ausglättung des Gitters, noch ihre Intensität merklich geändert[1]). Erst nach dem Glühen auf 600°

[1]) Kleine Unterschiede in den Aufnahmen können auf abweichende Lage des Präparates zum Röntgenstrahl zurückgeführt werden.

ist vollständige Rekristallisation eingetreten, die sich in der Laueaufnahme (Fig. 25) durch das Auftreten scharf begrenzter Flecken als Kennzeichen eines ungestörten Gitters äußert.

Ähnliche Beobachtungen können beim Übergang von gerecktem Kupferblech in einzelne Kupferkristalle gemacht werden [1]).

Während die Festigkeit und Dehnung sich beim Glühen mit steigender Temperatur entsprechend Fig. 27 und 28 stetig im Sinne der Entfestigung ändern, läßt sich eine Rekristallisation sowohl nach den

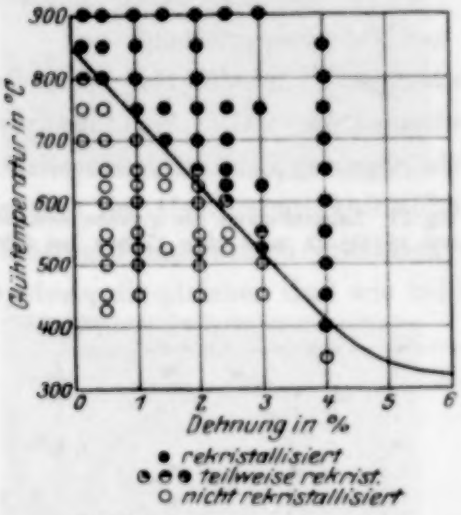


Fig. 26. Rekristallisationstemperaturen von schwach gerecktem Kupfer (Glühdauer 1 Std.).

[1]) Es wurde versucht, auf ähnliche Weise wie Aluminiumkristalle, aus Kupferblech Kupferkristalle herzustellen. Zu den Versuchen wurde ein bei 600° geglühtes Blech aus Elektrolytkupfer benutzt, in dem die Kristalle, wie den Fig. 29 und 32 entnommen werden kann, nahezu gleichorientiert lagen. Eine Würfelkante aller Kristalle lag fast parallel der Walzrichtung, eine Würfelebene in der Walzebene. Um den für die Erzeugung von Kristallen günstigen („kritischen") Reckgrad festzustellen, wurden eine größere Zahl von Stäbchen um 0,2 bis 5 Proz. gedehnt und bei verschiedenen Temperaturen 1 Stunde geglüht. Wie die Abhängigkeit der Temperatur beginnender Rekristallisation vom Deformationsgrad in Fig. 26 zeigt, rekristallisiert solches Material oberhalb 850°, auch wenn es nur ganz geringfügig gereckt wird. Ungedehntes Material rekristallisiert dagegen nicht. Die weitgehenden Schlüsse auf den Mechanismus der Rekristallisation, die H. C. H. Carpenter und C. F. Elam [Journ. Inst. Met. **24**, 83—154, 1920; **25**, 259—307, 1921] an das Auftreten eines „kritischen" Mindestreckgrades beim Aluminium (vgl. Fig. 1) knüpften, sind also mindestens nicht allgemeingültig. Der kritische Reckgrad bei Eisen beruht wahrscheinlich nur auf dem frühzeitigen Einsetzen der $\alpha - \gamma$-Umwandlung; und bei Aluminium dürfte eine allgemeine Reaktionsträgheit mit seiner hohen „korrespondierenden" Temperatur zusammenhängen. Die beim Glühen entstandenen Kupferkristalle waren nicht sauber, sondern stets von zahlreichen Zwillingsstreifen durchsetzt. Bei großen Kristallen, die den ganzen Querschnitt einnahmen, trat meist nur ein System von Zwillingslamellen auf, die entweder kurze Stücke bildeten oder durch den Querschnitt durchgingen. Nach Dehnungen über 1 Proz. entstanden kleinere Kristalle mit mehreren Systemen von Zwillingsstreifen. Eine besonders zerfetzte Zwillingsbildung konnte auch nach Härteeindrücken beobachtet werden. Laueaufnahmen von Kupferkristallen (Fig. 30, 31, 33 und 34) zeigen in der Regel viel zerfetztere Flecken als Aufnahmen von Aluminiumkristallen (Fig. 25), was als Zeichen von Störungen im regelmäßigen Gitterbau angesehen werden kann.

Ätzbildern als auch nach den Laueaufnahmen (Fig. 29 bis 34) erst nach starken Änderungen der mechanischen Eigenschaften nachweisen.

Es fragt sich, ob aus diesen Versuchen der bedeutsame Schluß gezogen werden kann, daß die Keimbildung der Rekristallisation wesentlich

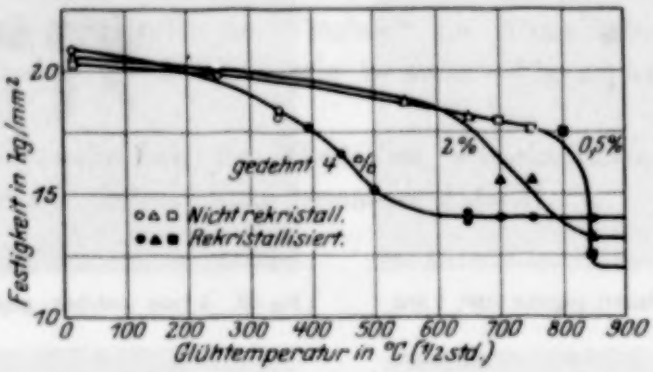


Fig. 27. Festigkeit schwach gedehnter Stäbchen aus Kupferblech nach dem Glühen bei verschiedenen Temperaturen.

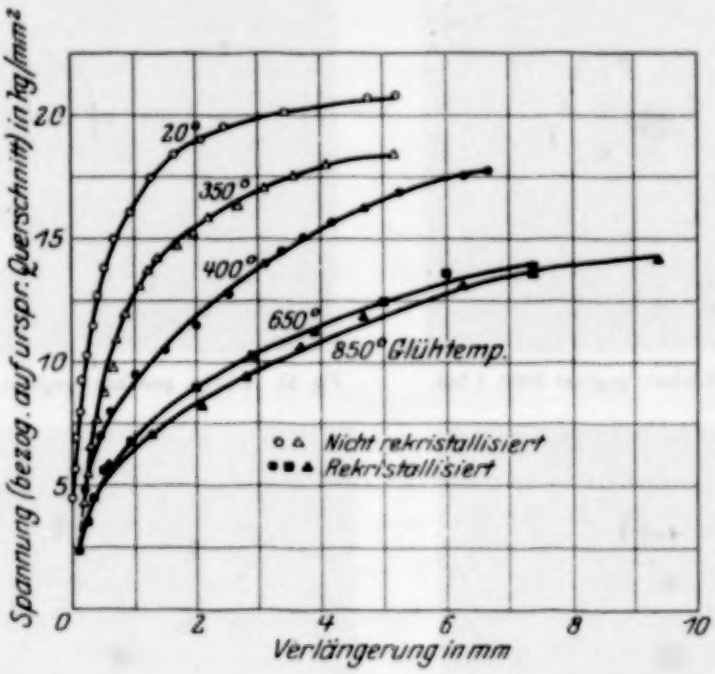


Fig. 28. Zugkurven um 4 Proz. gedehnter und bei verschiedenen Temperaturen (½ Std.) geglühter Stäbchen aus Kupferblech.

später einsetzt als die mechanische Entfestigung. Es wäre nämlich denkbar, daß die Keime zunächst so klein sind, daß sie mikrographisch und röntgenographisch nicht nachweisbar sind. Es können jedoch bei den vorliegenden Versuchen unmöglich so viel Keime entstanden sein, daß der Entfestigungseffekt dadurch quantitativ erklärt wird, und sich

Fig. 29. 1 Proz. gedehnt; geglüht 700°, 1 Std.

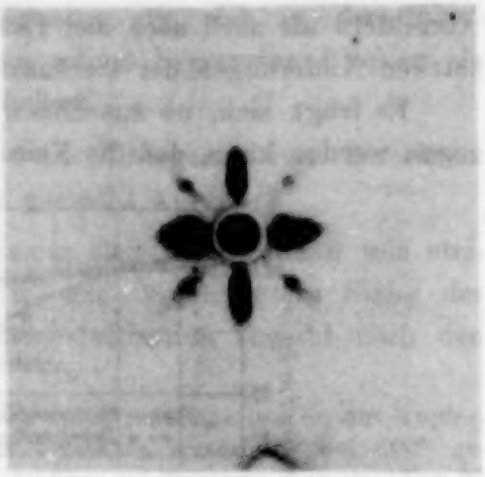


Fig. 32. 4 Proz. gedehnt; geglüht 350°, 1 Std.

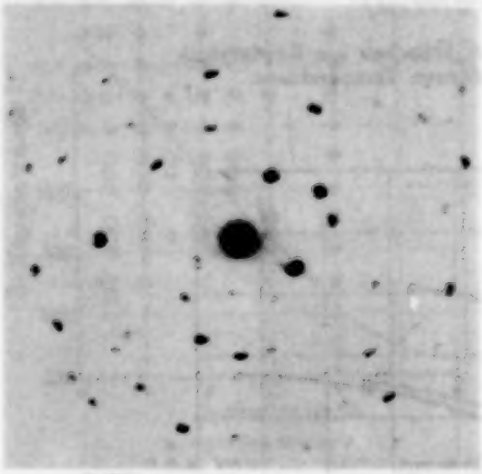


Fig. 30. 1 Proz. gedehnt; geglüht 800°, 1 Std.

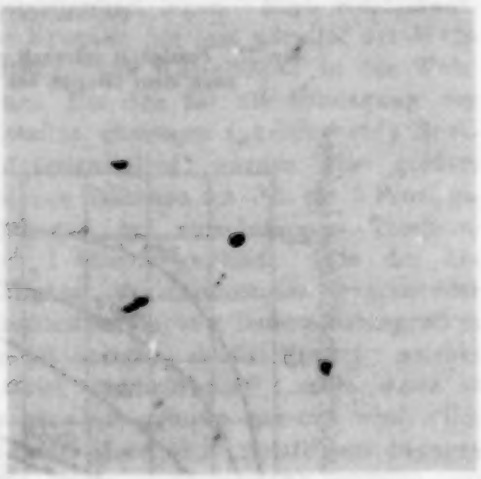


Fig. 33. 4 Proz. gedehnt; geglüht 400°, 1 Std.

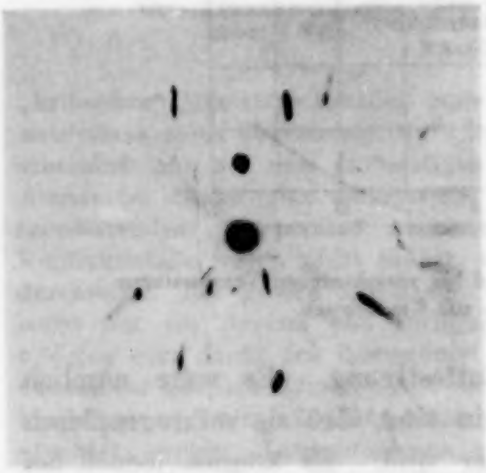


Fig. 31. 1 Proz. gedehnt; geglüht 850°, 1 Std.

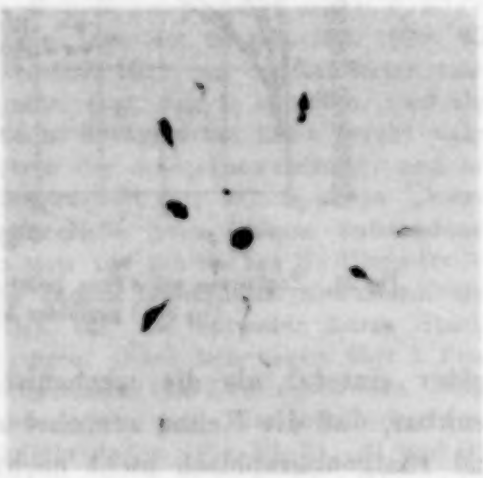


Fig. 34. 4 Proz. gedehnt; geglüht 850°, 1 Std.

Fig. 29 bis 34: Laueaufnahmen schwach gedehnter und bei verschiedenen Temperaturen geglühter Kupferstreifen.

trotzdem der Feststellung entziehen. Denn da der Endzustand in den beiden Versuchsreihen aus wenigen Kristallen besteht, müßten sich im Röntgenbild auch schon zahlreiche, parallel orientierte Keime von je einigen tausend Atomen durch das Auftreten neuer Laueflecken äußern. Mindestens müßte dann aber mit der Entfestigung eine starke Verringerung der Intensitäten im Vergleich zu Aufnahmen deformierter Kristalle eintreten. Beides ist, wie besonders Fig. 22 und 23 zeigen, nicht der Fall.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften sei für die Unterstützung der Untersuchung besonders gedankt.

Experimentelle Bestimmung der Oberflächenenergie von Steinsalzkristallen.

Von **W. D. Kusnezow** (in Gemeinschaft mit **W. M. Kudrjawzewa**) in Tomsk (Sibirien).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Januar 1927.)

Die Oberflächenenergie der Flächen (100) von Steinsalzkristallen wurde nach der Spaltungsmethode gemessen; zum Spalten diente die Klinge eines Selbstrasierers. Das die Spaltung ausübende Gewicht wurde an vier langen Fäden aufgehängt und auf eine bestimmte Entfernung gebracht; dann führte es den Schlag aus und prallte zurück. Nach einigen Schlägen erfolgte die Spaltung des Kristalls. Aus der Differenz der Abprallungen vor und während der Spaltung konnte die Arbeit bestimmt werden, die zur Spaltung verbraucht war. Bei der Berechnung der Oberflächenenergie σ wurde die Größe der Arbeit durch die doppelte Spaltungsfläche dividiert. Der kleinste der auf solche Weise erhaltenen Werte stand der wirklichen Größe von σ am nächsten. Für die Fläche (100) wurde dieser Wert von derselben Größenordnung wie der theoretische gefunden ($\sigma_{(100)} = 1{,}5$ erg/mm^2).

§ 1. Einleitung. Mit U bezeichnen wir die allgemeine potentielle Energie der Ionen eines Steinsalzkristalls. Zerteilen wir in Gedanken den Kristall durch eine gewisse Ebene S, die parallel zu irgend einer seiner Flächen liegt, so können wir schreiben:

$$U = U_1 + U_2 + U_{12}, \tag{1}$$

wo U_1 die Energie eines Teiles des Kristalls, U_2 die Energie des anderen Teiles und U_{12} die Energie eines Teiles in bezug auf den anderen ist. Wenn wir tatsächlich einen Kristall in der Fläche S, z. B. durch Spaltung, zerteilen, so erhalten wir zwei Kristalle, deren gemeinsame Energie die folgende ist:

$$U' = U_1 + U_2. \tag{2}$$

Die Differenz der Energien $U - U' = U_{12}$ wurde zur Abtrennung eines Teiles des Kristalls vom anderen verbraucht.

Wenn wir mit S die Spaltfläche bezeichnen und mit σ die spezifische Oberflächenenergie der gegebenen Kristallfläche oder die Oberflächenspannung der Fläche, so ist zahlenmäßig:

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \frac{U_{12}}{S}. \tag{3}$$

Ist somit zur Spaltung des Kristalls längs einer bestimmten Fläche eine gewisse Energie nötig, so wird auch die Oberflächenspannung σ gefunden.

Für Steinsalzkristalle gibt die Theorie folgende Werte:

$$\left.\begin{aligned} &\sigma_{(100)} = 1{,}50\ \text{erg/mm}^2;\ \sigma_{(110)} = 2{,}50 \cdot \sigma_{(100)} = 3{,}75\ \text{erg/mm}^2; \\ &\sigma_{(111)} = 5{,}81 \cdot \sigma_{(100)} = 8{,}72\ \text{erg/mm}^2. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Ein Versuch, die Oberflächenenergie von Steinsalzkristallen experimentell zu bestimmen, wurde von A. F. Joffe und M. A. Lewitzky in Leningrad unternommen. Sie zerspalteten Kristalle von NaCl mit einem Messer, das mit einer Schale verbunden war; auf diese ließ man ein Gewicht fallen. Die Energie bestimmten sie als Produkt der Größe des Gewichts und der Höhe des Falles. Bei anderen Versuchen zerspalteten sie Steinsalzkristalle, indem sie ein Messer auf den Kristall setzten und auf dieses aus entsprechender Höhe (h) ein bestimmtes Gewicht (p) fallen ließen. Die Arbeit ph wurde der Energie $2\sigma S$ gleichgesetzt, wo S die Spaltungsoberfläche ist.

Man kann sagen, daß die Energie des fallenden Gewichts bedeutend größer ist als die zur Spaltung notwendige. Beim Fallen des Gewichts auf die Schale oder unmittelbar auf das Messer erfolgt ein Schlag, wobei die Energie des fallenden Gewichts eben hauptsächlich auf diesen Schlag verausgabt wird, indem sie in Schall- und Wärmeenergie übergeht; je größer die Plastizität des Messer- oder Schalenmaterials ist, um so mehr Energie wird auf den Schlag verausgabt. Wenn man auch die restliche Energie des Gewichts nach dem Schlag durch Bestimmung der Abprallhöhe in Rechnung zieht, so muß trotzdem diese Methode zu große Zahlen für die Oberflächenenergie ergeben. Außerdem zeigt sich beim Spalten des Kristalls mit einem Messer unmittelbar unter der Schneide eine weiße, oft ziemlich tiefe, aus feinzerstoßenen Kristallen bestehende Furche. Für diese lokale Zerstörung des Kristalls muß auch eine bestimmte Energiemenge verbraucht werden. Bei Bestimmung der Oberflächenenergie eines Kristalls vermittelst Spaltung muß man folglich von der Energie des aufs Messer fallenden Gewichts $U = ph$ folgende Größen abziehen:

1. die beim Schlag nicht ausgenutzte Energie $U_1 = ph_1$, welche aus der Höhe h_1 des Abpralls nach dem Schlag ermittelt wird;

2. die auf den Schlag aufgewandte Energie U_2, die in Schall- und Wärmeenergie übergeht;

3. die Energie U_3, die zur Zerstörung eines Teiles des Kristalls verbraucht wird und deren Folge die Furche unter der Schneide ist.

Somit beträgt die Energie U_0, die nur zum Spalten des Kristalls notwendig ist,

$$U_0 = U - (U_1 + U_2 + U_3). \quad (5)$$

Eine Schwierigkeit bei der experimentellen Bestimmung von σ liegt in der genauen Ermittlung der unwillkürlich verausgabten Energie, hauptsächlich von U_2 und U_3, da sich U_1 relativ einfach bestimmen läßt.

Ich versuchte mit W. M. Kudrjawzewa U_0 zu ermitteln. Die Resultate, die von uns gewonnen wurden, entsprechen den theoretischen Forderungen.

§ 2. Beschreibung der Spaltungsvorrichtungen. Vorrichtung I (Fig. 1). Das Gewicht A wurde mittels vier dünner Seidenfäden in einem hölzernen Gerüst aufgehängt. Die Entfernung zwischen den beiden Fadenpaaren betrug 100 cm und der Drehungsradius r entsprach 255 cm. Die Klinge B des Rasierapparats wurde auf einen

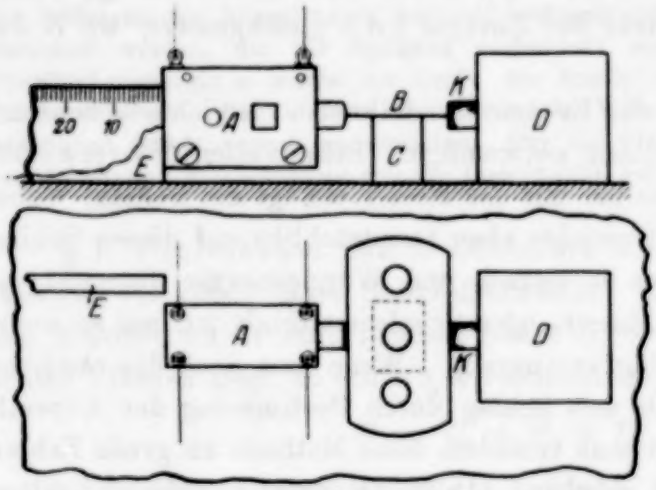


Fig. 1.

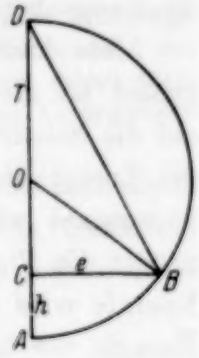


Fig. 2.

Metallklotz C von solcher Höhe gelegt, daß die Schneide mit der Mitte des Vorsprungs des Gewichts A zusammenfiel. Der Kristall K wurde an den Stahlamboß D dicht angeschoben und von den Seiten mit weichem Mendelejewschen Kitt festgeklebt. Die Ablenkung des Gewichts wurde an einem Maßstab E, der neben dem Gewicht angeordnet war, abgelesen. Die Schwingungen gingen genügend langsam vor sich, so daß die Abprallungen mit einer Genauigkeit von 0,1 cm bestimmt werden konnten.

Die Ablenkung des Apparats aus der Gleichgewichtslage geschah vermittelst eines besonderen Fadens. Bei der Berechnung der Höhe h, bis zu welcher der Apparat bei seiner Ablenkung l aus der Gleichgewichtslage gehoben wurde, benutzten wir die Formel

$$h = r - \sqrt{r^2 - l^2}, \tag{6}$$

deren Darstellung aus Fig. 2 zu ersehen ist.

Diese Methode erwies sich als sehr einfach und bequem. Die Spaltungen in (100) wurden mit einer Spiegelfläche erhalten; sogar in (110) konnte man manchmal genügend große Spaltflächen erzielen. Ein großer Vorteil dieser Methode bestand darin, daß keine besonderen Muster angefertigt werden mußten; jedes Stück Kristall längs der Spaltebenen gespalten, d. h. von rechteckiger Form, konnte zu den Versuchen benutzt werden. Das Spalten in Flächen (110) war ebenso leicht zu bewerkstelligen; zu diesem Zwecke brauchte man das Objekt nur so aufzustellen, daß die Rasierschneide einen beliebigen Winkel zwischen den Kristallflächen zerteilte.

Vorrichtung II (Fig. 3). Ebenfalls an vier Fäden wurde ein rechtwinkliges Stahlparallelepipedon *A* gehängt, in welches die Klinge eines Sicherheitsrasierapparats eingesetzt war. Die Spaltung wurde durch den Schlag der Klinge gegen den Kristall, der an einem Stahlamboß *D* befestigt war, herbeigeführt; der Amboß war so gestellt, daß im Gleichgewichtszustand die Rasierschneide genau die Oberfläche des Kristalls berührte. Die Schwere des Gewichts mit Klinge betrug 101,85 g oder $1{,}0 \cdot 10^5$ dyn.

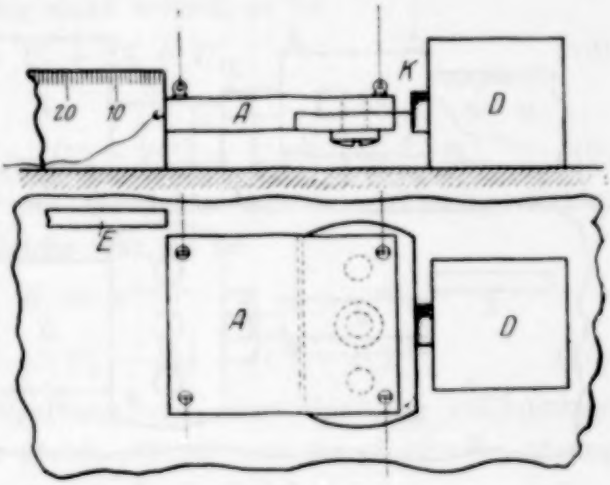


Fig. 3.

Diese Methode zeigte sich schlechter als die erste, weil die Rasierschneide nicht jedesmal auf die gleiche Stelle des Kristalls schlug, so daß nach einigen Schlägen die Oberfläche zerbröckelte. Es kamen Fälle vor, wo die Klinge im Spalt stecken blieb und nicht abprallte.

Vorichtung III (Fig. 4). Die Rasierklinge wurde mit Harz auf eine Metallunterlage befestigt; die eine Schneide lehnte sich an die Fläche des Ambosses *D*, die andere an die zu spaltende Ebene des Kristalls *K*, der ebenfalls mit Harz an eine Metallunterlage befestigt war. Das Gewicht *A* wurde mit einem Faden auf eine bestimmte Entfernung zur Seite gezogen und schlug dann gegen die Kristallebene.

Vorrichtung IV. An den gleichen vier Fäden wurde ein neues Gewicht *A* mit einer Schwere von 51,02 g $= 5 \cdot 10^4$ dyn gehängt. Seine Vorderfläche war zylindrisch gestaltet, so daß man die Schlagfläche leicht

parallel zur Rasierklinge einstellen konnte. In einigen Versuchen wurde in den Kristall mit einer Laubsäge ein Einschnitt gesägt, in welchen die Klinge eingesetzt wurde. Damit versuchten wir eine Unveränderlichkeit des Schlagplatzes zu erreichen. Doch gab diese Vorrichtung im Vergleich mit den vorhergegangenen Methoden nichts wesentlich Neues.

§ 3. Ausführung der Versuche und Verwertung der Beobachtungen. 1. Die Versuche mit allen Anordnungen wurden in folgender Reihenfolge ausgeführt. Mittels eines Fadens wurde das Gewicht auf eine bestimmte Entfernung L abgelenkt, dann wurde der Faden losgelassen. Während der ersten Versuche wurde der Faden durchgebrannt, doch erwies sich diese Vorsichtsmaßregel als überflüssig. Einfacher war es, das Fadenende mit dem Finger an den Tisch zu pressen und dann loszulassen. Die Entfernung L wurde auf Grund der Versuche so bemessen, daß die Spaltung beim günstigsten Schlage erfolgte. Wenn die Spaltung nicht geschah, wurde L vergrößert. Nach jedem Schlage wurde der Abprall gemessen.

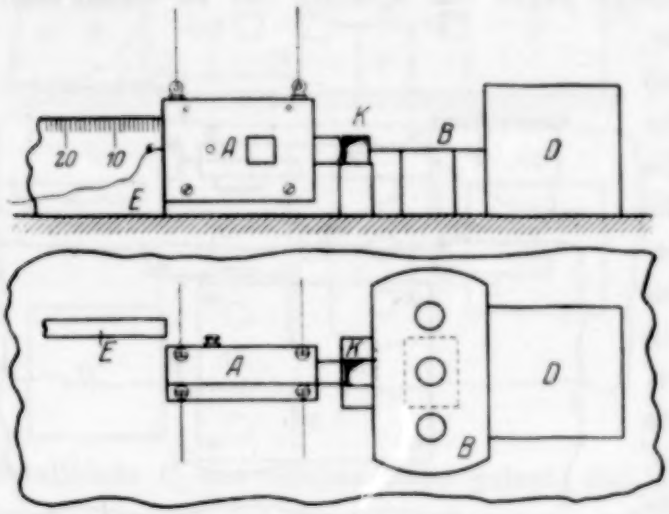


Fig. 4.

Ein Beispiel der Beobachtungen.

Die Ablenkung $L = 14{,}5$ cm, die Abprallungen in cm: 2,8, 3,2, 2,8, 2,8, 2,4, 2,7, 2,7, 2,7, 2,5 und endlich 2,1, bei diesem erfolgte die Spaltung in (100).

In der Anmerkung wurde die Qualität eines jeden Schlages mit Worten charakterisiert. Bei einiger Übung konnte man nach dem Gehör die Qualität des Schlages beurteilen: bei einem guten Schlag war der Ton dumpf, bei einem schlechten — klingend. Je richtiger der Schlag war, um so dumpfer war der Ton und um so kleiner war der Abprall.

Manchmal erfolgte beim Schlage eine volle Spaltung, doch zerfiel der Kristall dabei nicht in zwei Hälften; manchmal dagegen blieb die Klinge zwischen den beiden Hälften stecken.

Die Spaltungsfläche S wurde mit dem Mikrometer gemessen.

2. Die Bestimmung der geringsten Energie U_0, die zur Spaltung notwendig war, begründeten wir in folgendem:

Entsprechend § 1 bezeichnen wir mit:

U die Energie des Gewichts im Moment des Schlages, wenn letzterer von einer Spaltung begleitet wurde,

U_1 die Energie des Gewichts, die beim Schlage nicht verbraucht wurde,

U_2 die Energie, die beim Schlage in Schall und Wärme übergeht,

U_3 die Energie, die zur Zerstörung eines Teiles des Kristalls unter der Klingenschneide aufgewandt wird; weiterhin bezeichnen wir mit U' U_1', U_2' und U_3' die entsprechenden Werte der Energien in dem Falle, daß der Schlag nicht von einer Spaltung begleitet wurde.

Wenn der Schlag von einer Spaltung begleitet wird, so ist

$$U = U_0 + (U_1 + U_2 + U_3). \tag{7}$$

Wenn dagegen die Spaltung nicht eintrat, so ist

$$U' = U_1' + U_2' + U_3'. \tag{8}$$

Aus (7) und (8) erhalten wir:

$$U_0 = (U - U') + (U_1' - U_1) + (U_2' - U_2) + (U_3' - U_3). \tag{9}$$

Wenn die Ablenkung L des Gewichts aus dem Gleichgewichtszustand in beiden Fällen die gleiche war, so ist

$$U = U'$$

und

$$U_0 = (U_1' - U_1) + (U_2' - U_2) + (U_3' - U_3). \tag{10}$$

Wenn die Schläge mit Spaltung und ohne Spaltung vollkommen identisch wären, d. h. wenn sie gleich „tönen“ und die gleiche Zerstörung hervorrufen würden, so könnte man rechnen, daß

$$U_2' - U_2 = 0, \tag{11}$$

$$U_3' - U_3 = 0 \tag{12}$$

und statt (10) schreiben:

$$U_0 = U_1' - U_1. \tag{13}$$

Unter diesen Bedingungen würde die Bestimmung der Arbeit U_0, die zur Spaltung verbraucht wird, einer Messung der Abprallungen nach den Schlägen gleichkommen. Praktisch muß man jedoch die Gleichheit von (11), (12) und (13) nur als ungefähr richtig betrachten.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß der Schlag, wenn er von einer Spaltung begleitet wird, regelrechter ist als ein Schlag ohne Spaltung und daß einem mehr regelrechten Schlage auch eine größere Teilzerstörung des Kristalls entspricht und folglich auch ein geringerer

Abprall des Gewichts. Zu diesem Schlusse kann man theoretisch kommen, wenn man in Betracht zieht, daß die Oberflächenenergie der Fläche (100) für Steinsalz den kleinsten Wert hat; das bestätigten auch die Versuche.

Je regelrechter der Schlag ist, um so dumpfer und stumpfer klingt er. Während unserer Versuche konnten wir nach dem Klange im voraus die Größe des Abpralls beurteilen und folglich auch die Richtigkeit des Schlages. Man kann daher annehmen, daß die Energien U_2 und U_2', die zur teilweisen Zerstörung aufgewandt werden, bei zwei gleichklingenden Schlägen paarweise einander gleich sind und also die Gleichungen (11) und (12) hier angewendet werden können. Indem wir aus jeder Beobachtungsserie die kleinsten Werte der Abprallungen bei Schlägen ohne Spaltung auswählen, vermindern wir die Fehlerquelle bei der Bestimmung der Größe U_0 und folglich auch der Oberflächenenergie σ.

Da die Schläge ohne Spaltung weniger regelrecht sind als solche mit Spaltung, und augenscheinlich beim ersten regelrechten Schlag die Spaltung erfolgt, so erhält man fast immer die Werte für U_2' größer als diejenigen, die regelrechten Schlägen entsprechen. Wenn man annimmt, daß die Differenzen $(U_2' - U_2)$ und $(U_3' - U_3)$ klein sind im Verhältnis zur Differenz $(U_1' - U_1)$, so kann man im allgemeinen Falle statt (13) schreiben:

$$U_0 \leq U_1' - U_1. \tag{14}$$

Außerdem muß man in Betracht ziehen, daß bei der Spaltung ein Teil der Energie auch auf die Überwindung des Reibungswiderstandes beim Vordringen der Rasierklinge in den Spalt verausgabt werden kann. Dies vergrößert wiederum die Bedeutung von (14).

3. Entsprechend den oben angeführten Erläuterungen benutzten wir bei der Auswertung der Beobachtungen zur Bestimmung der Arbeit U_0, die zur Spaltung in der Ebene (100) mit einer Oberfläche S notwendig ist, nachstehende Formel:

$$U_0 = U_1' - U_1 = p\,(h_1' - h_1), \tag{15}$$

wo h_1' und h_1 die Höhen des Gewichts beim Abprall ohne und mit Spaltung bedeuten. Um die Genauigkeit unserer Versuche zu charakterisieren, berechneten wir nicht nur den minimalen, sondern auch den maximalen Wert von U_0. Zur Bestimmung von σ maßen wir mit dem Mikrometer die linearen Größen der Spaltungsfläche und berechneten σ nach der Formel

$$\sigma = \frac{U_0}{2S}. \tag{16}$$

§ 4. Resultate. 1. In Tabelle 1 sind einige von uns erhaltene Resultate für die Fläche (100) angeführt. In dem Falle, daß die Spaltung beim zweiten Schlage vor sich ging, wurden die errechneten Werte in die siebente Rubrik (σ_{max}) eingetragen. Wenn dagegen die Spaltung erst nach mehreren Schlägen vor sich ging, konnte man den maximalen und minimalen Wert von h_1' auswählen und die extremen Werte von $\sigma : \sigma_{max}$ und σ_{min} (Rubrik 7 und 8) berechnen.

Tabelle 1. Fläche (100). Radius der Gewichtsbahn $r = 255$ cm.

Vorrichtung Nr.	Nr. des Versuchs	Ablenkung d. Gewichts L cm	Abprallungen l_{max}	Abprallungen l_{min}	Abprallungen $l_{Spaltung}$	Fläche der Spaltung $2S$ mm²	Oberflächenenergie erg/mm² σ_{max}	Oberflächenenergie erg/mm² σ_{min}
I Fig. 1	1	16,0	2,8	—	0,3	129	7	—
	2	15,0	3,0	—	2,0	123	4,8	—
	3	14,5	3,2	2,5	2,1	129	5,1	1,9
	4	14,5	4,8	2,5	1,2	129	19,4	4,6
	5	14,5	5,5	2,0	0,8	129	26,5	2,8
II Fig. 3	6	12,0	2,5	2,0	0,0	132	10	6,1
	7	14,0	3,0	1,2	0,3	132	12,8	1,5
III Fig. 4	8	17,0	5,0	2,0	0,5	132	35,6	5,3
	9	20,0	3,5–3,2	—	2,5	120	6,6	—
	10	17,0	3,2	—	1,0	132	13,7	—
	11	15,0	3,0	—	1,0	85	19,0	—
	12	8,0	1,5	—	0,5	44	9,1	—

Anmerkungen: 1. Der Versuch Nr. 1 ist als wenig gelungen zu betrachten, da die Klinge in den Kristall eintrat und dadurch der Abprall vermindert wurde.

2. Versuch Nr. 2. Beim ersten Schlage erschien eine Spalte mit einem Flächeninhalt von ungefähr 3 mm², die bei der Berechnung berücksichtigt wurde.

3. Versuch Nr. 3. Zur Trennung der gespaltenen Teile war eine gewisse Kraftanstrengung nötig.

4. Versuch Nr. 4. Bei der Spaltung zerfiel der Kristall in zwei Hälften.

5. Versuch Nr. 5. Zur Trennung der Hälften war Anstrengung notwendig.

6. In der Vorrichtung Nr. 1 war das Gewicht $p = 6{,}0 \cdot 10^4$ dyn, in den Vorrichtungen Nr. 2 und 3 $p = 1{,}0 \cdot 10^5$ dyn.

Bei den Spaltungsversuchen in der Fläche (100) zeigte sich, daß bei starkem Abprall, d. h. wenn die Schläge aus dem einen oder anderen Grunde elastisch waren und die Furche nur klein war, die Spaltung in den Flächen (110) zu beiden Seiten der Schlaglinie begann. In diesem Falle durchschlug die Klinge augenscheinlich nicht die Oberflächenschicht, sondern bewirkte eine Pressung des Kristalls, infolge deren Schubspannungen in den Flächen (110) entstanden, welche ihrerseits nur wenig in die Tiefe drangen.

2. In Tabelle 2 sind einige Werte von σ für die Fläche (110) angeführt. Es muß bemerkt werden, daß auf die Resultate dieser Tabelle die Ausführungen in Punkt 2 des § 3 nicht anwendbar sind.

Tabelle 2. Fläche (110). Radius der Gewichtsbahn $r = 255$ cm.

Vorrichtung Nr.	Nr. des Versuchs	Ablenkung d. Gewichts L cm	Abprallungen l_{max}	Abprallungen l_{min}	Abprallungen $l_{Spaltung}$	Fläche der Spaltung $2S$ mm²	Oberflächenenergie erg/mm² σ_{max}	Oberflächenenergie erg/mm² σ_{min}
I	1	15,0	5,5	—	1,5	59	54	—
	2	20,0	6,5	3,5	0,0	103	< 56	14
III	3	12,0	1,7	—	1,2	56	5,4	—
	4	12,0	3,2	2,0	0,8	104	18,0	6,0
	5	15,0	3,0	—	2,5	100	5	—

Anmerkung 1. In der Vorrichtung I ist das Gewicht $p = 6{,}0 \cdot 10^4$ dyn, in der Vorrichtung III ist $p = 1{,}0 \cdot 10^5$ dyn.

2. Versuch 2. Die Rasierklinge hieb sich in den Kristall ein, infolgedessen fand kein Abprall statt.

Die Spaltung in der Fläche (110) war überhaupt sehr schlecht, nur einige Male konnte eine mehr oder weniger glatte Oberfläche erhalten werden; Spiegel-Spaltungsflächen, wie bei (100), kamen fast gar nicht vor. Die Spaltungsoberfläche in (110) hatte eine gezahnte Form, wobei die Zähnchen immer längs der Spaltungs- (Schlag-) Richtung angeordnet waren. Die Seitenflächen der Zähnchen fielen mit den Flächen (100) zusammen. Diese Zähnchen konnte man bei Vergrößerung auch dann bemerken, wenn die Oberfläche glatt zu sein schien. Wir kamen zu der Überzeugung, daß es unmöglich ist, Steinsalz in der Fläche (110) zu spalten.

3. Wir versuchten Spaltung in der Fläche (111) an einem künstlich ausgeschnittenen Muster, doch überzeugten wir uns, daß auch in dieser Fläche eine Spaltung nicht zu verwirklichen ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach findet in diesem Falle die Spaltung in Flächen (100) statt und besteht die Spaltungsoberfläche in (111) aus einer Reihe von Pyramiden mit den Seitenflächen (100).

Tomsk, Physikalisches Institut der Staatsuniversität.

Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. II.

Von S. J. Wawilow in Moskau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Februar 1927.)

Die Fluoreszenzausbeute von Fluoresceinlösungen wurde im Absorptionsgebiete von 250 bis 540 mμ gemessen. Von 250 bis 430 mμ ist die Ausbeute der Wellenlänge proportional. Von da an, bis etwa zur Wellenlänge, die dem Maximum des Fluoreszenzspektrums entspricht, ist die Ausbeute wesentlich konstant, später fällt sie steil ab. Die Fluoreszenzausbeute von Äsculinlösungen ist im Intervall von 250 bis 405 mμ von der Wellenlänge unabhängig. Die Ergebnisse sind in Analogie zu einigen photochemischen Überlegungen von Franck gedeutet.

Es wurde von mir vor einigen Jahren ein Artikel unter gleichem Titel veröffentlicht[1]), in dem ich zu dem Schluß kam, daß das Fluoreszenzvermögen der verdünnten Lösungen in dem untersuchten Spektralbereiche von der Wellenlänge des anregenden Lichtes unabhängig ist. Im Falle des Fluoresceins erstreckte sich das untersuchte Intervall von 446 bis 519 mμ und die Ausbeute blieb mit einer Genauigkeit von etwa 8 Proz. konstant. Später erschien eine Arbeit von Valentiner und Rössiger[2]), in der meine Ergebnisse in dem von mir untersuchten Wellenbereiche bestätigt wurden, in dem Gebiete aber, wo bei verdünnten Lösungen die Absorption und dementsprechend die Fluoreszenz sehr klein ist und wo ich deswegen keine Messungen ausführen konnte, fanden die Verfasser einen schnellen Abfall der Fluoreszenzausbeute. Nachher habe ich erfahren, daß noch im Jahre 1888 die Existenz der Fluoreszenzschwelle von Walter[3]) auf eine sehr anschauliche und überzeugende Weise entdeckt wurde. Die Existenz einer Fluoreszenzschwelle ist eine selbstverständliche Folgerung der Quantentheorie, solange man es mit immer demselben, von der Wellenlänge des anregenden Lichtes unabhängigen Spektrum zu tun hat. Andererseits widerspricht anscheinend die von mir gefundene Konstanz der Ausbeute einer anderen Folgerung der Quantentheorie, nämlich der der Proportionalität der Ausbeute der Wellenlänge des anregenden Lichtes, wie es übrigens in meiner ersten Arbeit betont wurde. Damals war aber der untersuchte Spektralbereich und die Genauigkeit nicht so groß, um einen endgültigen Schluß daraus ziehen

[1]) S. J. Wawilow, Phil. Mag. **43**, 307, 1922.

[2]) S. Valentiner und M. Rössiger, Berl. Ber. 1924, S. 210; ZS. f. Phys. **36**, 81, 1926. Vgl. auch S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **32**, 236, 1925.

[3]) B. Walter, Wied. Ann. **34**, 322, 1888; **36**, 522, 1889.

zu können. Es schien mir lohnend, die Frage noch einmal in einem möglichst breiten Wellenbereiche zu untersuchen.

Methode. In meiner ersten Arbeit benutzte ich zur Anregung der Fluoreszenz in verschiedenen Absorptionsintervallen die quantitative Lichtfiltermethode. Die Messung und Berechnung der auf diese Weise erhaltenen Ausbeute ist sehr umständlich und außerdem gewinnt man nur mittlere Werte. Deshalb wurde anstatt Lichtfiltern ein kleiner Quarzmonochromator von Schmidt und Haentsch benutzt. Als Lichtquelle im Sichtbaren diente eine Philips-Kinolampe, 500 Watt, 110 Volt Gleichstrom. Im Ultravioletten wurde eine Heraeus-Quarz-Quecksilberbogenlampe verwendet.

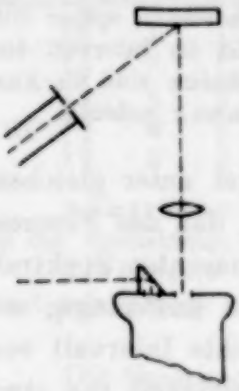


Fig. 1.

In meiner ersten Arbeit, sowie in der von Valentiner und Rössiger wurden nur sehr verdünnte Lösungen benutzt. Alle Versuche der vorliegenden Arbeit wurden mit verhältnismäßig konzentrierten Lösungen (10^{-3} bis 10^{-2} g/cm³) aus folgenden Gründen ausgeführt. In solchen Lösungen ist das anregende Licht von 250 mμ bis etwa 520 mμ schon in sehr dünnen Schichten praktisch vollständig absorbiert und deswegen sind keine Absorptionsmessungen nötig. Zweitens kann man mit starken Lösungen wegen der großen Absorption bei Anregung mit langwelligen Strahlen die Fluoreszenz noch ziemlich weit verfolgen.

Die einfache Anordnung ist schematisch in der Fig. 1 dargestellt. Die anregenden, beinahe parallelen Strahlen aus dem Spalte des Monochromators fallen auf die vordere Wand einer Quarzküvette unter einem Winkel von etwa 45°. Das Bild des Fluoreszenzfleckes wird auf einen Spalt des Spektrophotometers von König und Martens geworfen. Auf den anderen Spalt des Photometers fällt vermittelst des Prismas das Licht von der anregenden Lichtquelle.

Der kurzwellige Teil der Fluoreszenzbande ist schon in dünnen Lösungsschichten wesentlich absorbiert, dementsprechend wurden alle Intensitätsmessungen der Fluoreszenz im langwelligen Teile der Bande gemacht, wo keine merkliche Absorption stattfindet.

Die Energieverteilung der Philipslampe wurde auf die übliche Weise durch spektralphotometrischen Vergleich mit der Hefnerkerze ermittelt. Die entsprechende Kurve wird gut durch die Formel der grauen Strahlung:

$$A \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{4{,}97}{\lambda}}$$

(λ in Mikron) dargestellt. Die Spaltbreite des Monochromators ist dieselbe bei Anregung der Fluoreszenz mit verschiedenen Farben. Zur Auswertung der relativen Energien, die aus dem Monochromator heraustreten, muß man dementsprechend die Dispersion desselben berücksichtigen. Da die Dispersion des Monochromators angenähert der Formel von Cauchy folgt, muß man die Energieverteilungskurve noch mit λ^3 multiplizieren.

Im Falle von Anregung mit der Quarz-Quecksilberlampe wurde die aus dem Monochromator heraustretende Energie nach den Ladenburgschen[1]) Angaben berechnet. Die Dispersionskurve des Instruments gibt die Zahl der Quecksilberlinien, die durch den Spalt in verschiedenen Spektralgebieten heraustreten können. Aus den Tabellen von Ladenburg findet man durch Addition die gesamte heraustretende Energie. Die Lampe brannte bei derselben Spannung und Strom, wie bei Ladenburg. Weiter unten ist ein indirekter Beweis angeführt, daß die auf solche Weise ermittelten Energiewerte nicht sehr von der Wirklichkeit abweichen können.

Es sei F_λ die relative Energie der Fluoreszenz bei Anregung mit der Wellenlänge λ, J_λ die entsprechende Energie, die dabei absorbiert wird, dann ist die relative Fluoreszenzausbeute:

$$k_\lambda = \frac{F_\lambda}{J_\lambda}.$$

Ergebnisse. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse im sichtbaren Spektrum für Fluorescein + NH_4OH in Wasser $2 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ zusammengestellt. F_λ wurde bei $\lambda = 573\,m\mu$ gemessen.

Tabelle 1.

λ	k_λ	λ	k_λ
401 mμ	0,94	510 mμ	0,97
415 „	0,98	518 „	0,97
425 „	0,98	524 „	0,69
445 „	1,00	531 „	0,69
456 „	1,02	538 „	0,42
482 „	1,00	546 „	0,16
502 „	0,98	550 „	0,10

Die letzten Zahlen der Tabelle sind nicht genau, da das Licht wegen der kleinen Dispersion nicht genügend monochromatisch wurde, und außerdem sind die Messungen in diesem Gebiete durch Beimischung des

[1]) E. Ladenburg, Phys. ZS. 5, 525, 1904. Vgl. auch J. Plotnikow, Photochemische Versuchstechnik, 1912, S. 16.

zerstreuten Lichtes und unvollständige Absorption etwas verfälscht. In der Tabelle 2 ist ein Beispiel der entsprechenden Messungen für Fluorescein in Äthylalkohol $1 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ angeführt.

Tabelle 2.

λ	k_λ	λ	k_λ
401 mμ	0,84	527 mμ	1,00
456 „	1,00	534 „	1,03
492 „	1,02	546 „	0,87
502 „	0,97	550 „	0,64
518 „	1,02	560 „	0,10

Die Zahlen der Tabelle 1 sind in der Fig. 2 dargestellt. Man sieht, daß im ganzen Intervall von 400 mμ bis etwa 515 mμ die Ausbeute beinahe denselben Wert hat, obwohl am kurzwelligen Ende sie sich etwas zu vermindern beginnt. Bei 515 mμ fängt aber ein steiler Abfall an. Diese Wellenlänge entspricht ziemlich genau dem Maximum des Fluoreszenzspektrums. In der Alkohollösung ist, wie aus der Tab. 2 ersichtlich ist, die entsprechende Stelle bis etwa 530 mμ verschoben, was mit der Verschiebung des Fluoreszenzmaximums im Einklang steht.

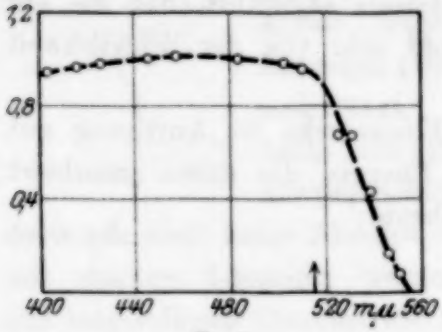


Fig. 2.

Die langwellige Grenze der anregungsfähigen Strahlen kann ohne jegliche Messung in konzentriertem Alkohol oder Glycerinlösungen von Fluorescein durch Drehung der Trommel des Monochromators und dementsprechende Änderung der Wellenlänge der anregenden Strahlen beobachtet werden. Von einer gewissen Wellenlänge an nimmt die Intensität der Fluoreszenz sehr bedeutend ab, obwohl das anregende Licht wie früher vollständig absorbiert ist. Bei weiterer Änderung der Wellenlänge verschwindet die Fluoreszenz vollkommen. Es ist vorteilhafter, bei diesen Versuchen Alkohol- oder Glycerinlösungen zu nehmen, da in konzentrierten Wasserlösungen die Fluoreszenz sehr stark ausgelöscht ist.

Die Versuche wurden auf das ultraviolette Gebiet ausgedehnt, indem die Philipslampe durch die Quecksilberlampe ersetzt wurde. Die Ergebnisse eines dieser Versuche mit Fluorescein in Wasser $2 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. In der ersten Spalte stehen die mittleren Wellenlängen der durchgelassenen Hg-Linien, im zweiten die entsprechenden Energien, die nach den Ladenburgschen Tabellen in oben

angedeuteter Weise berechnet sind, im dritten die k_λ und im vierten die Verhältnisse von k_λ zu λ.

Tabelle 3.

λ	E_λ	k_λ	$\frac{k_\lambda}{\lambda}$
253 mμ	1,00	1,01	4,0
310 „	2,75	1,22	3,9
360 „	4,20	1,26	3,5
405 „	3,45	1,50	3,7
433 „	4,61	1,65	3,8

In der Tabelle 4 sind die Resultate einer ähnlichen Meßreihe für die alkoholische Fluoresceinlösung $1 \cdot 10^{-2}$ angeführt.

Tabelle 4.

λ	E_λ	k_λ	k_λ/λ
253 mμ	1,00	0,65	2,6
310 „	2,75	0,76	2,4
360 „	4,20	0,83	2,3
405 „	3,45	0,90	2,2
433 „	4,61	1,12	2,6
535 „	6,50	0,71	1,3

Man sieht aus den Tabellen, daß die schon in dem violetten Spektrum beginnende Verminderung von k_λ im ultravioletten Spektrum weitergeht, indem die Ausbeute hier angenähert der anregenden Wellenlänge proportional ist.

Um die angenommenen Energiewerte für anregende Strahlen im Ultravioletten nachzuprüfen, wurden ähnliche Messungen mit Äsculinlösung vorgenommen. Wenn bei Farbstoffen, die im Sichtbaren absorbieren, ein breites Gebiet existiert, das sich auf etwa 100 mμ vom Fluoreszenzmaximum erstreckt, wo die Ausbeute beinahe konstant ist, so liegt es nahe, zu vermuten, daß im Falle von Äsculin, dessen Absorptionsbande sich im Ultravioletten befindet, die Fluoreszenzausbeute in ähnlicher Weise von der Wellenlänge unabhängig wird. Wie aus der Tabelle 5

Tabelle 5.

λ	E_λ	k_λ	k_λ/λ
253 mμ	1,00	0,93	3,7
310 „	2,75	1,00	3,2
360 „	4,20	0,93	2,6
405 „	3,45	1,02	2,5

zu ersehen ist, wo die Resultate einer Meßreihe mit Äsculin in Wasser 10^{-3} g/cm³ angeführt sind, bestätigt sich diese Vermutung. Dabei wurde, wie früher, das anregende Licht in einer dünnen Schicht der Lösung vollständig absorbiert.

Dies Ergebnis bestätigt die von uns angenommenen Energiewerte für anregende Strahlen. Andererseits sieht man, daß eine konzentrierte Äsculinlösung wegen dieser Konstanz der Fluoreszenzausbeute umgekehrt zu Energieverteilungsmessungen, wenigstens im Intervall von 250 bis 400 mμ gebraucht werden kann. Dieser Befund kann vielleicht mit Nutzen für die Spektralphotometrie und für Energiemessungen im nahen Ultraviolett verwendet werden.

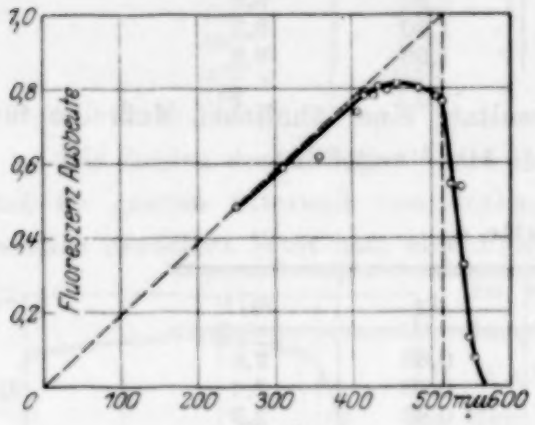


Fig. 3.

Diskussion. Der absolute Wert der Fluoreszenzausbeute von Fluoresceinlösungen wurde von mir früher bestimmt[1]). Bei Beleuchtung mit weißem Licht verwandeln sich etwa 80 Proz. der gesamten in einer verdünnten Lösung absorbierten Energie in Fluoreszenz. Die Genauigkeit dieser Zahl ist nicht groß, aber für die folgenden Überlegungen kann sie ausreichen. Die Grundannahme meiner erwähnten Arbeit war die Unabhängigkeit der Ausbeute von der Wellenlänge des anregenden Lichtes. Im ganzen Bereiche, wo bei verdünnten Lösungen der energiereiche Teil des weißen Lichtes merklich absorbiert ist, wird diese Annahme ganz befriedigend bestätigt, so daß diesbezügliche Einwendungen seitens einiger Verfasser[2]) nicht stichhaltig sind. Wir können also angenähert dem ganzen Intervall von etwa 430 bis 515 mμ denselben absoluten Wert der Ausbeute, etwa 0,8, zuschreiben. Diese Zahl kann demgemäß als Maßeinheit für die Auswertung der absoluten Ausbeute im Ultravioletten gebraucht werden. Durch Vereinigung der Ergebnisse der Tabellen 1 und 3 ist die ausgezogene Kurve der Fig. 3 erhalten. Die Ordinaten bedeuten hier die absolute Fluoreszenzausbeute. Wenn die Ausbeute genau dem Einsteinschen Äquivalenzgesetz folgen würde, müßte sie nach der punktierten Linie in der Figur verlaufen. Die Abfallstelle müßte

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **22**, 266, 1924.

[2]) S. Valentiner und M. Rössiger, l. c.; F. Schmieder, Ann. d. Phys. **77**, 381, 1925.

der Ausbeute 1 entsprechen. Wie man aus der Figur sieht, folgt die Fluoreszenzausbeute von Fluorescein im Ultravioletten dem Einsteinschen Gesetze nicht nur der Wellenlänge, sondern auch dem absoluten Werte nach. Im Sichtbaren aber, in der Nähe des kritischen Punktes, wo das Einsteinsche Gesetz seinen Sinn verliert, treten merkliche Abweichungen von diesem Gesetze auf.

Es liegt nahe, die erhaltene Kurve mit einer Überlegung und einem Schema von Franck[1]) in Zusammenhang zu bringen, die betreffs des photochemischen Dissoziationsvorganges vorgeschlagen wurde. Neben diesem Vorgang bestehen nach Franck auch andere Verwendungsmöglichkeiten von Anregungsenergie. Erst wenn das aufgenommene Quant wesentlich größer ist, als die Dissoziationsarbeit, sollte die photochemische Ausbeute sich der aus dem Äquivalenzgesetz berechneten nähern, da trotz einer Energiezerstreuung noch genug Energie für die Dissoziation übrigbleibt. Im Falle der Fluoreszenz spricht schon die bekannte Tatsache der Existenz eines antistokesschen Bereichs in ihrem Spektrum dafür, daß die thermische Energie des Lösungsmittels zur Quantenenergie der Farbstoffmoleküle hinzugefügt werden kann. Demgemäß muß natürlich auch wegen der Gleichgewichtsbedingungen eine entsprechende Abnahme der Quantenenergie stattfinden. Wenn die Anregungsenergie nahe dem kritischen Werte ist, kann diese Abnahme Fluoreszenz vernichten, d. h. die Ausbeute vermindern. Es ist nicht leicht, alle Umstände in unserem komplizierten Falle näher zu präzisieren. Die angeführten Überlegungen erklären aber qualitativ die Notwendigkeit einer Verflachung der Ausbeutekurve.

Diese Verflachung scheint ein allgemeiner Fall zu sein. Die Unveränderlichkeit der photochemischen Ausbeute beim Ausbleichen von Farbstofflösungen[2]) ist wahrscheinlich nur der Ausdruck dieser Verflachung. Die Konstanz der lichtelektrischen Ausbeute bei Beleuchtung von Steinsalzkristallen[3]) kann vielleicht ebenso gedeutet werden. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so kann man erwarten, in mehr kurzwelligen Gebieten in diesen Fällen bessere Übereinstimmung mit dem Äquivalenzgesetz zu finden.

Die vorgeschlagene Deutung ist nicht die einzig mögliche. Man könnte z. B. den Verlauf der Ausbeutekurve auch durch Überlagerung von einigen breiten Absorptionsbanden mit verschiedenen Aktivitäts-

[1]) J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 214, 1926; J. Franck u. P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, 1926, S. 289.

[2]) P. Lasareff, Ann. d. Phys. **24**, 661, 1907.

[3]) A. Arsenjewa, ZS. f. Phys. **37**, 701, 1926.

konstanten formell erklären. Aber die Übereinstimmung der absoluten Werte der Ausbeute mit der Theorie im Ultravioletten macht diese Erklärung wenig wahrscheinlich.

Alle beschriebenen Versuche und Überlegungen beruhen auf der Voraussetzung, daß das Fluoreszenzspektrum bei Anregung mit verschiedenen Strahlen immer dasselbe ist. Im Sichtbaren wurde das seinerzeit von Nichols und Merritt[1]) festgestellt. Ich habe das auch spektralphotometrisch und photographisch im breiten Wellenintervall für Fluorescein vorläufig nachgeprüft. Es ist aber noch fraglich, ob auch im Gebiete, wo die Ausbeute rasch abfällt, das Spektrum genau dasselbe ist. Wenn es so wäre, so würde das mit einer starken Verletzung des Stokesschen Gesetzes verbunden sein, wie es Valentiner und Rössiger vermuten. Eine nähere Untersuchung des Fluoreszenzspektrums bei Anregung mit verschiedenen Strahlen besonders in der Nähe des kritischen Punktes behalte ich mir für die nächste Mitteilung vor.

Dem Direktor des hiesigen Laboratoriums Herrn Professor Dr. P. P. Lasareff möchte ich auch an dieser Stelle für die bereitwillige Überlassung aller für diese Arbeit nötigen Mittel meinen tiefsten Dank aussprechen.

Moskau, Moskauer Institut d. Physik u. Biophysik, Dezember 1926.

[1]) E. L. Nichols und E. Merritt, Studies in luminescence, 1912, S. 5.

Über die Bewegungsgröße der leitenden Elektronen.

Von **A. E. Malinowski** in Jekaterinoslaw.

(Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 17. Februar 1927.)

Es wird kurz über die neuen Versuche berichtet, welche zur Aufdeckung der Bewegungsgröße eines elektrischen Stromes angestellt wurden. Das negativ ausgefallene Resultat wurde theoretisch diskutiert und daraus der Schluß gezogen, daß die elektromagnetische Bewegungsgröße der leitenden Elektronen durch die Selbstinduktion nicht beeinflußt wird.

Seinerzeit hat Maxwell die Frage gestellt, ob beim Entstehen eines elektrischen Stromes auch mechanische Wirkungen der Beobachtung zugänglich sind.

Die vorliegende Arbeit bezweckt dieselbe Frage vom Standpunkte der Elektronentheorie noch einmal der theoretischen Diskussion und auch einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

Es wurde vom Verfasser angenommen, daß während der Einwirkung einer elektromotorischen Kraft die Atome der Metalle immer die gleiche Zahl der Elektronen mit einer durchschnittlich gleichen Geschwindigkeitskomponente u_n nach einer bestimmten Richtung ausschleudern. Weil aber durch die Zugehörigkeit zu dem System der leitenden Elektronen eines entstandenen Stromes, nach Ansicht von Abraham und Lorentz[1]), die Trägheit der Elektronen außerordentlich vergrößert wird, so soll die Geschwindigkeit der letzteren zunächst einen kleineren Wert u haben, welcher während der Stromentstehung von Null bis zu der normalen Größe u_n nach dem Gesetz $u = u_n \left(1 - e^{-\frac{R}{L}t}\right)$ wächst.

Der entsprechende Verlust an kinetischer Energie $\frac{\mu}{2}(u_n^2 - u^2)$, welchen die einzelnen Elektronen durch Hinzufügen zu dem System erleiden, wird dem Zuwachs der eletromagnetischen Energie des Stromes $L i^2/2$ gleichgesetzt.

Auf diese Weise ergibt sich weiter der klassische Ausdruck für den spezifischen Widerstand ϱ in der Form von Riecke,

$$\varrho = \frac{3}{2} \frac{\mu \cdot \bar{v}}{\varepsilon^2 \cdot n \cdot \lambda},$$

[1]) H. A. Lorentz, The Theory of Electrons 1909, S. 47—48.

obwohl bei dessen Ableitung keine weiteren Annahmen über den inneren Mechanismus der elektrischen Leitung, wie es bei den anderen Theorien der Fall ist, gemacht wurden.

Ähnlich wird die Bewegungsgröße, welche dem System der Stromelektronen während der Stromentstehung mitgeteilt wird, berechnet. Die letztere stimmt mit der elektromagnetischen Bewegungsgröße von Abraham bis auf den Zahlenfaktor 2/3 überein. nämlich:

$$G = \frac{\mu}{\varepsilon}\frac{v}{\lambda}\frac{L}{R} il = \frac{2}{3}\frac{Li^2}{u_n}, \text{ d. h. } G = \frac{2}{3}\left(\frac{2T}{v}\right).$$

Der Größenordnung nach soll diese Bewegungsgröße der Beobachtung leicht zugänglich sein; zu ihrer Aufdeckung wurden die folgenden Versuche angestellt.

Es wurde ein Ring, dessen eine Hälfte aus Kupfer, die andere aus Wismut hergestellt war, auf einem dünnen Wolframdraht im hochevakuierten Raume frei aufgehängt. Durch Erwärmen der Lötstelle mittels einer Bogenlampe wurde in dem Ringe ein Strom von ungefähr 0,54 Amp. erzeugt, indem auf diese Weise alle festen Anschlüsse und merkliche Stöße vermieden werden. Die Drehung des Ringes wurde mittels Spiegel und Fernrohr beobachtet.

Eine große Reihe von Versuchen ergab folgende Resultate:

1. Die Empfindlichkeit der Einstellung, welche ungefähr $9{,}2\ 10^{-5}$ gcm/sec betrug, ließ keinen mechanischen Stoß beim Entstehen des Stromes bemerken.

2. Es wurde eine kleine dauernde Ablenkung im Sinne der Stromrichtung von ungefähr 1,5 Skalenteilen beobachtet, deren Ursprung nicht sichergestellt ist.

Durch das Ausbleiben der mechanischen Impulswirkung des Stromes werden, den abgeleiteten Formeln gemäß, die Grenzen für u_n und $\bar{v}/\lambda$ festgelegt, und zwar: $u_n \geqq 1{,}35 \cdot 10^3$ cm/sec, bei einer Spannung von etwa $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ Volt/cm, und $\bar{v}/\lambda \leqq 1{,}6 \cdot 10^9$, welche beträchtlich von den auf die übliche Weise aus den Theorien der metallischen Leitung berechneten Größen abweichen.

Daraus kann man folgende Schlüsse ziehen: entweder

1. daß das Vorhandensein der Selbstinduktion die Trägheit der leitenden Elektronen nicht wesentlich beeinflußt, oder daß

2. die Geschwindigkeit der geordneten Bewegung der letzteren einen außerordentlich hohen Wert (etwa 10^6 cm/sec/Volt/cm) hat.

Weil aber diese letzte Annahme höchst unwahrscheinlich ist, sind wir gezwungen, auf die Lorentzsche Auffassung der Selbstinduktion, als einer Trägheit des Systems der leitenden Elektronen, zu verzichten.

Um nun diesen scheinbaren Widerspruch mit der klassischen Elektronentheorie zu beseitigen, habe ich die folgende Ansicht, welche bei einer Diskussion von Herrn Prof. J. Frenkel unterstützt wurde, ausgesprochen.

Die allgemeine Abrahamsche Beziehung $2T = (G \,.\, v)$ bleibt streng gültig für den Fall einer Bewegung der Elektronen im freien Raume.

Sie kann aber nicht angewendet werden im Falle des Leitungsstromes, wo eine Bewegung der Elektronen zwischen den positiven Ionen des Metalls erfolgt. Weil die letzteren die zur Bewegungsrichtung senkrechte Komponente der elektrischen Kraft E zu Null machen, und deshalb im äußeren Raume die Dichte der Bewegungsgröße

$$g = \frac{1}{4\pi c}\,[E \,.\, H]$$

keine Komponente parallel der Stromrichtung besitzen kann.

Einige Tage später hat mir Herr Prof. Dr. R. Gans eine ähnliche Lösung dieser Aufgabe freundlichst mitgeteilt, wofür ich ihm zu bestem Dank verpflichtet bin.

Ich will die Frage einer etwas eingehenderen Diskussion unterziehen. Wenn wir die X-Achse parallel der Stromrichtung wählen, so ist die Dichte der elektromagnetischen Bewegungsgröße

$$g_x = \frac{1}{4\pi c}\,(E_y H_z - E_z H_y). \tag{1}$$

Ist also in einem Raumteil $E = 0$, so trägt dort nichts zu g bei. Wenn alle Ladungen von demselben Vorzeichen sind und eine gemeinsame Geschwindigkeit haben, ist

$$\frac{v}{c}\,E_y = H_z; \quad -\frac{v}{c}\,E_z = H_y; \quad H_x = 0;$$

dann folgt:

$$\frac{1}{2}\,v\,g_x = \frac{1}{8\pi}\,(H_y^2 + H_z^2),$$

oder durch Integration über den Raum die Abrahamsche Beziehung

$$2T = (G \,.\, v).$$

Im Falle eines Leitungsstromes dagegen tragen nur diejenigen Raumteile etwas zur Bewegungsgröße bei, in denen E existiert, d. h. im wesentlichen die unmittelbare Umgebung der Elektronen im Innern des

Leiters. So erklärt es sich, daß $G = mv$ wird, wo m bloß die Summe der Massen der einzelnen Elektronen bedeutet[1]).

Es erübrigt sich, noch nachzusehen, ob vielleicht das Magnetfeld der anderen bewegten Ladungen die Bewegungsgröße der einzelnen Elektronen beeinflußt. Denn die magnetische Kraft durchdringt, im Gegensatz zu der elektrischen, das Innere des Leiters.

Zu diesem Zweck denken wir uns die magnetische Kraft H in der nächsten Umgebung eines Elektrons A aus zwei Teilen zusammengesetzt:

$$H = H_1 + h,$$

wo H_1 durch die Bewegung des Elektrons A, und h die äußere in bezug auf A durch die Bewegungen von allen anderen Ladungen hervorgerufene Kraft bedeuten.

Auf diese Weise bekommt man aus (1)

$$g_x = \frac{1}{4\pi c}(E_y H_{1z} - E_z H_{1y}) + \frac{1}{4\pi c}(E_y h_z - E_z h_y). \qquad (2)$$

Um nun die Bewegungsgröße in der nächsten Umgebung eines Elektrons zu berechnen, müssen wir die Integration etwa in den Grenzen von $r = a$ bis $r = R$ durchführen, wo a dem Radius des Elektrons und R der Entfernung von dem nächsten Atom gleichgesetzt werden kann. In diesem Gebiet kann das äußere Magnetfeld h der Richtung und Größe nach als konstant angesehen werden. Bei einer entsprechenden Wahl der Koordinaten wird

$$h = h_z, \quad h_y = 0, \quad E_y = \frac{\varepsilon}{r^2}\cos\theta;$$

die Integration des zweiten Gliedes der rechten Seite von (2) ergibt

$$\frac{h\varepsilon}{4\pi c}\int_a^R dr \int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi} \sin\theta\cos\theta\, d\theta = 0,$$

dagegen stellt das erste Glied wieder die eigene Bewegungsgröße eines einzelnen Elektrons dar.

Forsch. Kath. d. Chemie. Abt. f. Physik. Dniepropietrowsk (Jekaterinoslaw), Ukraine, 10. Februar 1927.

---

[1]) Nach den Ausführungen von R. Gans.

Zu der Bemerkung von G. P. Thomson betr. Streuungsmessungen an Wasserstoffkanalstrahlen.

Von **R. Conrad** und **J. Koenigsberger.**

(Eingegangen am 21. Februar 1927.)

Es wird gezeigt, daß die Kritik von Herrn G. P. Thomson an den Messungen von R. Conrad über die Streuung von Wasserstoffkanalstrahlen nicht zutrifft, und daß die ersten Messungen von Herrn Thomson, die erhebliche Unterschiede gegen die Ergebnisse von Conrad aufwiesen, unseres Erachtens Fehler besitzen. Es gilt das Gesetz von Coulomb für die Streuung von Wasserstoffkernen an Wasserstoffmolekülen bei den kleinen von Conrad benutzten Streuungswinkeln und Geschwindigkeiten mindestens in erster Näherung auf etwa 10 bis 20 Proz. Die Schwierigkeit, die verschiedenen Einflüsse, Wirkung der Elektronen, Mehrfachstreuung usw. exakt zu berechnen, ist die Ursache, daß nicht eine genauere Übereinstimmung mit dem Quadratgesetz statthat.

Zu den Bemerkungen von Herrn G. P. Thomson[1]) über eine Arbeit des einen von uns[2]) haben wir folgendes zu sagen:

Die Methode, die Streuung der Kanalstrahlen aus Ladungsmessungen mit Faradayzylinder festzustellen, gegen die wir aus verschiedenen Gründen Bedenken hatten, hat Herr Thomson neuerdings selbst verlassen und sagt in seiner Veröffentlichung[3]) von 1926: „Diese Methode (nämlich Herrn Thomsons erste Methode) ist nicht gänzlich befriedigend aus zwei Gründen."

1. Wie Herr Thomson die Geschwindigkeit berechnet hat, war in seiner ersten Untersuchung[4]) und ist auch in seiner zweiten vom Mai 1926 nicht klar angegeben; es wurde immer von der Energie der Strahlen in Volt und der Potentialdifferenz in Volt, welche die Strahlen durchfallen haben (l. c. Anm. 2, S. 973), gesprochen; erst in der Abhandlung[5]) vom November 1926 ist von Geschwindigkeit in absolutem Maße die Rede. Daher haben wir angenommen, daß Herr Thomson die volle Voltzahl eingesetzt hat.

Aber auch wenn durch Ablenkung auf den Fluoreszenzschirm die Geschwindigkeit bestimmt ist, so machen sich bei Verwendung des Faradayzylinders die stets gleichzeitig vorhandenen kleineren[6]) Ge-

---

[1]) G. P. Thomson, ZS. f. Phys. **40**, 652, 1927.

[2]) R. Conrad, ebenda **35**, 73, 1925. Im folgenden als „l. c." zitiert.

[3]) G. P. Thomson, Phil. Mag. (7) **1**, 961, 1926.

[4]) Derselbe, Proc. Roy. Soc. Lond. **102**, 197, 1923.

[5]) Derselbe, Phil. Mag. (7) **2**, 1076, 1926.

[6]) T. Retschinsky, Ann. d. Phys. **47**, 525, 1915; **48**, 546, 1915; **50**, 369, 1916.

schwindigkeiten stärker geltend. Bei den photographischen Verfahren treten umgekehrt die größten Geschwindigkeiten hervor. Es ist also besser, zunächst die Strahlen durch elektrische und magnetische Felder auszusondern, um in den Raum Strahlen homogener Geschwindigkeiten zu bekommen, wie das in der Arbeit von R. Conrad geschehen ist.

Die Hauptschwierigkeit der Prüfung einer Theorie sowohl der Streuung wie auch der Umladung liegt unseres Erachtens nicht in kleineren Ungenauigkeiten der Messungen, sondern in der Bestimmung der Geschwindigkeit, da diese, wie gezeigt, bei den elementaren Theorien auf den bisherigen Grundlagen in die vierte Potenz eingeht. — In der ersten Abhandlung von Herrn G. P. Thomson sind unseres Erachtens erhebliche Ungenauigkeiten bei der Geschwindigkeitsbestimmung vorgekommen.

2. Die Zerlegung der Kanalstrahlen durch elektrische und magnetische Ablenkung[1]) ist für genaue Messungen auch deshalb vorteilhaft, weil die photographische Abschätzung der etwa gleichzeitig vorhandenen Moleküle und Atomarten, wie sie Herr Thomson neuerdings (Phil. Mag., Mai 1926, S. 963) verwendet, nicht einwandfrei ist; denn das Energieverhältnis auf der Thermosäule[2]) und damit auch die Zahl der Kanalstrahlen ist ein anderes als das photographisch ermittelte. Letzteres Verfahren ist hierfür nicht exakt.

Für die photographische Streuungsmessung einheitlicher Strahlen dürfte der Fehler wechselnder Eindringungstiefe kleiner, aber vielleicht doch auch zu berücksichtigen sein.

3. Ein weiterer Einwand von Herrn Conrad gegen die ersten Versuche von Herrn Thomson lag darin, daß Kanalstrahlen nicht parallel verlaufen, wenn sie von einer kleinen kreisförmigen Blende, und erst recht nicht, wenn sie von einem Schlitz ausgehen. Bei der Anordnung des einen von uns kommen Kegel, bei der ersten Anordnung von Herrn Thomson wohl viel kompliziertere Raumgebilde in Frage.

Bei der Kreisblende werden diese Fehler exakt korrigiert[3]). Für einen Schlitz hat Chr. von Kühne[4]) eine Korrektion erster Näherung

[1]) Bei dieser Gelegenheit darf erwähnt werden, daß die Methode der geraden Dispersion (Entgegenwirken des elektrischen und magnetischen Feldes), die Herr Aston bei seinen schönen grundlegenden Untersuchungen und die Herr G. P. Thomson in seiner späteren genaueren, nach R. Conrads Abhandlung erschienenen Untersuchung anwendet, zuerst von J. Kutschewski und J. Koenigsberger (Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 152, 1911) angegeben und verwandt wurde.

[2]) Vgl. hierzu K. Glimme und J. Koenigsberger, ZS. f. Phys. **6**, 295, 1921.

[3]) Vgl. R. Conrad, l. c. § 5.

[4]) Chr. v. Kühne, Diss. Freiburg i. Br. 1915.

versucht. Herr Thomson hatte diese Fehlerquelle, die 30 bis 50 Proz. betragen kann, nicht erwähnt.

4. Daß bei der ersten Versuchsanordnung von Herrn Thomson, auf welche sich die Bemerkung von Herrn Conrad bezog, die mehrfache Streuung bei den meist dort angewandten Drucken sehr erheblich sein mußte, zeigen ganz einfache Zahlenrechnungen, wie sie Herr Conrad (S. 489 ff. unten) gegeben hat. Die Rechnung, die Herr Thomson (l. c. S. 969) anführt, um die mehrfache Streuung abzuschätzen, scheint uns nicht einwandfrei; die einzige exakte Theorie dürfte bis jetzt die von Herrn Wentzel[1]) gegebene sein. Daß hierbei ein bestimmtes Stoßgesetz vorausgesetzt werden muß, erschwert allerdings die an sich schon rechnerisch schwierige Verwendung der Theorie von Herrn Wentzel; denn man müßte die Rechnungen für verschiedene Stoßgesetze durchführen.

Was die Genauigkeit bei den Versuchen von R. Conrad anlangt, so ist aus der Fig. 10 l. c. ohne weiteres zu sehen, daß die Streuung der Meßpunkte nur gering ist. Das in der Arbeit angegebene typische Beispiel einer Meßreihe ist von einer stark gebrauchten Röhre genommen, bei der die Galvanometerausschläge zwar klein, aber absolut sicher reproduzierbar waren. Bei einer frischen Röhre waren sie zuweilen das 7- bis 10fache. Es wäre zudem ein leichtes gewesen, durch Verlängerung des Lichtweges die Ausschläge zu vergrößern, was aber die wahre Meßgenauigkeit nicht erhöht hätte. Selbst wenn aber die Meßgenauigkeit statt etwa $\pm$ 5 bis 10 Proz. sogar nur $\pm$ 25 Proz. betragen hätte, so kann darin, wie einfache Rechnungen zeigen, keinenfalls der Grund liegen, daß Herr Conrad nur eine Differenz von etwa 15 bis 20 Proz. gegen den unter Berücksichtigung der verschiedenen Einflüsse auf Grund des Gesetzes von Coulomb berechneten Wert erhält, während Herr Thomson die Streuung 10- bis 20mal größer gefunden hat.

5. Ein Grund hierfür neben den anderen vorher erwähnten ist noch der, daß in der ersten Abhandlung von Herrn Thomson die Wirkung der Elektronen um den streuenden Wasserstoffkern nicht berücksichtigt war. Jetzt (Phil. Mag. **2**, 1083, 1084, Nov. 1926) hat Herr Thomson Betrachtungen ähnlicher Art über die sehr erhebliche Streuungswirkung der Elektronen angestellt, wie vorher R. Conrad (ZS. f. Phys. **48**, 467, Aug. 1926).

Zusammenfassend kommen wir zu dem Schluß: Für die kleinen Streuungswinkel und die Geschwindigkeiten, die Herr Conrad benutzt

[1]) H. Wentzel, Ann. d. Phys. **69**, 335, 1922.

hat, gilt in erster Näherung das Coulombsche Gesetz. Soweit die Ergebnisse der ersten Untersuchung von Herrn Thomson für dieselben Winkel und Geschwindigkeiten erheblich davon abweichen, liegt das unseres Erachtens daran, daß die vorher erwähnten Einflüsse und Fehlerquellen bei den Experimenten und in der Theorie nicht berücksichtigt wurden.

Nach der Kurve (Fig. 4) der Ergebnisse des zweiten Verfahrens von Herrn Thomson zu urteilen, sind jetzt die Unterschiede gegenüber den nach dem Gesetz von Coulomb berechneten Werten für diese Geschwindigkeiten und Winkel[1]) nicht mehr groß, namentlich wenn noch Elektroneneinfluß, Mehrfachstreuung und Unsicherheit der Geschwindigkeitsmessung berücksichtigt würden, während in der ersten Arbeit von Herrn Thomson, auf welche sich die Einwände des einen von uns bezogen, die aus den Beobachtungen gefolgerten Werte etwa 10- bis 20mal größer waren.

Freiburg, Mathemat.-Physikal. Institut d. Universität. Febr. 1927.

---

[1]) Daß bei höheren Geschwindigkeiten und größeren Winkeln größere Unterschiede vorkommen könnten, wird von uns nicht bestritten. Doch wäre, wie jetzt bemerkt sei, das Versagen des Gesetzes von Coulomb bei Wasserstoffatomstrahlen in Wasserstoff und Helium deshalb überraschend, weil nach den Beobachtungen von E. Rutherford und H. Geiger und von E. S. Bieler (vgl. die zusammenfassende Darstellung von L. Meitner, Naturwiss. **14**, 866, 1926) die α-Strahlen bei Vorbeigang an Kernen Abweichungen von dem Gesetz erst bei einer Entfernung unter 10^{-12} cm zeigen. Bei den Versuchen von Herrn Conrad waren die Abstände von der Größenordnung 10^{-9} cm (vgl. l. c. II., S. 467), bei Herrn Thomson zwar kleiner, aber auch nicht 10^{-12}. — Bei der theoretischen Darstellung hatten wir von der Einführung quantenhafter Beziehungen bei den Hyperbelbahnen des Strahles abgesehen, weil Quantenwirkung nur für die Wechselwirkung Kern –Elektron, nicht aber von gleichnamigen Ladungen sichergestellt ist.

Intensität von Serienlinien.

Von **B. Trumpy** in Trondhjem.

(Eingegangen am 23. Februar 1927.)

Die früher gemessene Gesamtintensität der Hauptserienlinien des Natriums wird mit der von W. Pauli jr. nach den Methoden von E. Schrödinger berechneten Intensität der Linien der Balmerserie verglichen und mit ihr in guter Übereinstimmung gefunden.

In einer früheren Arbeit „Über Maximalintensität und Breite der Hauptserienlinien des Natriums“ [1]) haben wir die Linien von $1s - 4p$ bis $1s - 13p$ in Absorption durch photographische Photometrierung auf Intensität und Breite untersucht, und haben durch Planimetrieren der $(n\,\varkappa)$-Kurven die Variation der Gesamtintensität mit wachsender Gliednummer, d. h. die Variation der Übergangswahrscheinlichkeit a_{ki} bestimmt.

Die Hauptserienlinien des Natriums in Absorption entstehen durch die Quantensprünge $3_1 \rightarrow n_2$, wo die variable Quantenzahl n die Werte 3, 4, 5 usw. durchläuft, und die Resultate unserer Versuche zeigten, daß a_{ki} innerhalb des untersuchten Gebietes umgekehrt proportional der dritten Potenz dieser variablen Quantenzahl n gesetzt werden konnte, d. h.

$$a_{ki} = \frac{const}{n^3}.$$

Dies Resultat stand in guter qualitativen Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen von W. Thomas [2]) und H. Bartels [3]), aber eine quantitative Vergleichung zwischen Theorie und Experiment konnte nicht durchgeführt werden, weil die Berechnungen sich nur auf die drei ersten Serienglieder beschränkten.

Durch die neuen Anschauungen von E. Schrödinger [4]) ist es aber möglich geworden, die Intensität sämtlicher Linien einer Serie zu berechnen, und solche Berechnungen sind schon von W. Pauli jr. für die Lyman- und die Balmerserie des Wasserstoffs ausgeführt worden [4]).

Die Balmerserie

$$\nu_{n2} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right)$$

---

[1]) B. Trumpy, ZS. f. Phys. **34**, 715, 1925.

[2]) W. Thomas, ebenda **24**, 169, 1924.

[3]) H. Bartels, ebenda **32**, 415, 1925.

[4]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **79**, 273, 489, 1926; **80**, 437, 489, 1926; **81**, 109, 1926

hat dieselbe Quantenzahl n der Laufterm, wie die Hauptserie des Natriums und die Bahnen sind übrigens für diese Serien ganz analog. Es ist deshalb nach Schrödinger zu erwarten, daß die verhältnismäßige Variation der Gesamtintensität mit wachsender Gliednummer für die zwei Serien mindestens für die größeren Quantenzahlen in Übereinstimmung stehen, denn die relative Intensität einer Serie ist von dem gemeinsamen Term unabhängig. Eine Vergleichung unserer früheren Versuchsresultate mit den von W. Pauli berechneten Zahlen scheint deshalb zulässig.

W. Pauli gelangt zu folgender Formel für die Gesamtintensitäten der Linien der Balmerserie:

$$J_{n_2} = \frac{4^3 (n-2)^{2n-3}}{n (n+2)^{2n+3}} (3n^2 - 4)(5n^2 - 4).$$

Man bemerkt sofort, daß die Gesamtintensität für größere Quantenzahlen umgekehrt proportional der dritten Potenz von n ist, in guter Übereinstimmung mit unseren Versuchsresultaten. Die Übereinstimmung ist jedoch eine engere, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist.

Hier sind unsere Versuchsresultate für die Linien $1s - 4p$ bis $1s - 13p$ in Spalte 2 zusammengestellt; wir geben die Zahlen in derselben Form wie in der ersten Mitteilung wieder. Der Faktor a_{ki} ist mit einer Konstante c_1 multipliziert, so daß $c_1 a_{ki}$ für die Linie $1s - 4p$ den Wert 10 annimmt. In Spalte 3 haben wir die nach der Formel von Pauli berechneten Werte von Jn_2 zusammengestellt, nachdem sie mit einem konstanten Faktor c_2 multipliziert sind.

n	$c_1 a_{ki}$ beob.	$c_2 \cdot J_{n_2}$ ber.	n	$c_1 a_{ki}$ beob.	$c_2 \cdot J_{n_2}$ ber.
5	10	10	10	1,28	1,29
6	5,78	5,86	11	0,97	0,97
7	3,84	3,72	12	0,79	0,75
8	2,54	2,50	13	0,64	0,59
9	1,75	1,76	14	0,55	0,47

Die Genauigkeit der Übereinstimmung ist bemerkenswert. Die geringen Abweichungen bei den höchsten Quantenzahlen sind ohne Bedeutung und lassen sich zwanglos auf eine kleine Ungenauigkeit der Messungen dieser sehr schmalen Linien zurückführen.

Wir hoffen auf diese Tatsachen in Verbindung mit neuen Versuchsresultaten an anderen Alkalimetallen in kurzer Zeit zurückzukommen.

Trondhjem, Phys. Inst. d. Techn. Hochschule, 19. Februar 1927.

Untersuchungen über die glühelektrische Emission von Metallen bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials.

(Erste Mitteilung)

Die experimentellen Untersuchungsbedingungen und die Apparatur zur Aufnahme glühelektrischer Schmelzdiagramme.

Von **A. Goetz** in Göttingen.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Februar 1927.)

Mit der vorliegenden Arbeit wird mit der Veröffentlichung einer größeren Reihe langjähriger experimenteller Untersuchungen über die glühelektrischen Emissionsvorgänge bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials begonnen. Vor der Darstellung der eigentlichen Meßresultate ist wegen der außerordentlich großen Gefahr, bei diesem Untersuchungsgegenstand gefälschte Ergebnisse zu erhalten, eine eingehende Schilderung der Versuchsbedingungen und der erforderlichen Kautelen gebracht. Die vorliegende erste Mitteilung beschränkt sich außer einer Diskussion der Vorarbeiten des Verf. und von S. Seiliger daher auf die Beschreibung der Konstruktion eines Hochvakuumschmelzofens für Temperaturen bis zu 2000° C, einer fast fehlerfreien Bestimmung der Kathodentemperatur, der Trennung der glühelektrischen Emissionen seitens der Ofenwände und des Schmelzgutes, einer Einrichtung zur Erlangung beliebig großer künstlicher Wärmekapazitäten um Schmelz- und Kristallisationsvorgänge über sehr große Zeitintervalle ausdehnen zu können und zweier gleichzeitig arbeitenden Registriereinrichtungen, von denen die eine Druck, Kathodentemperatur und Emissionsströme bis zu 10^{-10} Amp. als Funktion der Zeit, die andere den Sättigungsstrom direkt als Funktion der Temperatur zu messen gestattet. Die folgende Mitteilung, welche die Emissionsvorgänge einer Reihe von Metallen schildert, wird in allernächster Zeit in Aussicht gestellt.

Disposition.

1. Einleitung. a) Vorarbeiten. b) Ziel der Untersuchung. — 2. Die Apparatur. a) Vorbedingungen. b) Der Rezipient. c) Der Hochvakuumschmelzofen. d) Die Temperaturbestimmung. e) Die Anode. — 3. Die Evakuierungs- und Entgasungsmethode. — 4. Die Meßmethode. a) Die Temperaturregulierung. b) Die Registriervorrichtung zur Bestimmung von J als Funktion der Temperatur. c) Die Registriervorrichtung zur Bestimmung von J und T als Funktion der Zeit. d) Der Unterbrecher. e) Die Schaltung. f) Die Druckbestimmung.

1. Einleitung.

a) Vorarbeiten. Im Gegensatz zu den überaus zahlreichen Untersuchungen der glühelektrischen Elektronenemission fester Körper — von Metallen und Oxyden — sind die Emissionsvorgänge bei dem Übergang des Kathodenmaterials in einen anderen Aggregatzustand (fest–flüssig)

oder in eine andere Modifikation infolge Änderung der Atomkonstellation im Raumgitter nur wenig untersucht, trotzdem gerade diese Vorgänge geeignet zu sein scheinen, einen Aufschluß über den Mechanismus des glühelektrischen Elektronenaustrittes zu geben.

Der Grund dafür, daß solche Untersuchungen erst in geringer Zahl vorliegen, dürfte wohl darin zu suchen sein, daß diese Arbeiten ungewöhnlichen experimentellen Schwierigkeiten unterliegen, um glaubwürdige und reproduzierbare Resultate zu erlangen. So dürfte auch die Tatsache erklärbar sein, daß die beiden einzigen auf diesem Gebiet vorhandenen Vorarbeiten — vom Verfasser und von S. Seiliger — sich einander erheblich mit ihren Befunden widersprechen.

Die erste Untersuchung der Elektronenemission am Schmelzpunkt von Kupfer, Mangan und Eisen und am Umwandlungspunkt A_4 (γ-Eisen–δ-Eisen) wurde vom Verfasser[1])[2]) vor etwa 5 Jahren begonnen. Das Hauptaugenmerk bei der Untersuchung wurde auf den Verlauf der Konstanten A und b in der bekannten Richardsonschen Gleichung:

$$J = A \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-b/T} \ldots$$

gerichtet. Das Resultat ergab, daß das geschmolzene Metall eine bedeutend kleinere Austrittsarbeit besitzt als das feste, ohne daß eine sprunghafte Steigerung der Emission im Schmelzpunkt auftritt. Da aber andererseits eine plötzliche Verringerung der Austrittsarbeit unbedingt mit einer sprunghaften Änderung des Emissionsstromes verbunden sein müßte, so bleibt nur die Folgerung übrig, daß die Konstante A um genau den Betrag kleiner wird, der bei der erfolgten Verringerung von b erforderlich ist, um denselben Wert für J bei der Schmelz- oder Umwandlungstemperatur zu erhalten. Dieser Befund war — wie der Verfasser damals betonte — deshalb erstaunlich, weil nach den bisherigen theoretischen Vorstellungen die beiden Konstanten keinen direkten Zusammenhang miteinander haben. Es hätte andererseits aber denjenigen theoretischen Vorstellungen vom glühelektrischen Elektronenaustritt, die auf einer direkten thermodynamischen Analogie mit dem materiellen Verdampfungsprozeß beruhen, widersprochen, wenn bei der Zustandsänderung ein sprunghaftes Ansteigen der Emission aufgetreten wäre, da es in diesem Sinne unvorstellbar ist, daß bei derselben Temperatur derselbe Stoff zwei verschiedene Dampfdrucke besitzt. Ebenso wie bei den bekannten Einstoffsystemen die Erfahrung die Berechtigung dieser Anschauungen lehrt, postuliert auch nach

[1]) A. Goetz, Phys. ZS. **24**, 377 ff., 1923.
[2]) A. Goetz, ebenda **26**, 206 ff., 1925.

v. Laue[1]) die Thermodynamik der Glühelektronen die Kontinuität der Emissionskurve, während in neuester Zeit Schottky[2]) die Möglichkeit eines Emissionssprunges auch im Rahmen der bisherigen Vorstellungen für erklärbar hält, weil die Analogie mit den materiellen Verdampfungserscheinungen nur teilweise bei diesen Vorgängen zutreffend ist.

Somit trat der bemerkenswerte Fall ein, daß der experimentelle Befund zwar den theoretischen Vorstellungen entsprach, andererseits aber forderte, daß die beiden Konstanten des Richardsonschen Gesetzes in einem vorläufig undurchsichtigen Zusammenhang miteinander standen. Nur eine Messung, welche keinerlei Änderung der Austrittsarbeit b im Schmelzpunkt festgestellt haben würde, hätte beide Vorstellungen zugleich befriedigt.

Ganz anders lag dagegen der Vorgang bei der Modifikationsänderung des Eisens im A_4-Punkt. Hier ergab sich keine bemerkbare Änderung der Austrittsarbeit, wohl aber eine plötzliche, allerdings geringe Änderung der Konstanten A, so daß insgesamt der Emissionsstrom sprunghaft abnahm. Da die Überlegungen hinsichtlich des Dampfdruckes für Umwandlungspunkte Geltung haben, so bestand hier eine erhebliche Diskrepanz, welche vorläufig ungeklärt bleiben mußte. Der Versuch des Verfassers, durch gleichzeitige Messung der Thermokräfte an den Umwandlungspunkten Aufschluß über diese Vorgänge zu erhalten, brachte insofern keine Klärung, als keine plötzliche Änderung der Thermokraft gemessen werden konnte, wohl aber eine solche für den Differentialquotienten dE/dT, die eine Bestätigung für den röntgenographischen Befund der Identität der Gitter des β- und δ-Eisens lieferte[3]).

Wegen der großen Bedeutung, welche die experimentellen Methoden bei glühelektrischen Messungen besitzen, sei deshalb kurz erwähnt, wie die Messungen vorgenommen wurden: In einem gläsernen Hochvakuumrezipienten war ein durch Drahtwindungen heizbarer kleiner Tiegel untergebracht, welcher mit dem zu untersuchenden Kathodenmaterial beschickt wurde. Über dem Tiegel befand sich eine zweiteilige Anode, welche infolge ihrer als Blende wirkenden Anordnung die Emissionen des Schmelzgutes und des Tiegels trennen sollte. Die Bestimmung des Emissionsverlaufes erfolgte in dem zu untersuchenden kleinen Temperaturintervall durch eine subjektive Registriermethode, die Bestimmung der Anfangs- und Endtemperatur wurde pyrometrisch ausgeführt und die zeit-

[1]) M. von Laue, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1923, S. 334.
[2]) A. Goetz, Phys. ZS. **27**, 795, 1926; Diskussionsbemerkung.
[3]) A. Goetz, Phys. ZS. **24**, 777 ff., 1923; **26**, 260 ff., 1925.

lich zusammengehörigen Werte von Strom und Temperatur errechnet. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Werte mit dem Richardsonschen Gesetz ließen die Messungen als zuverlässig erscheinen.

Die zweite Untersuchung dieser Erscheinungen ist von S. Seiliger[1]) Anfang 1925 veröffentlicht worden, um die Ergebnisse des Verfassers zu überprüfen und die bestehenden theoretischen Unklarheiten zu beseitigen. Seine Untersuchungen beziehen sich auf Kupfer und Silber und die Resultate widersprechen in vielen Punkten denen der früheren Arbeit. Obgleich ebenfalls eine Unabhängigkeit der Austrittsarbeit b von der Temperatur für die geschmolzene Kathode festgestellt wurde, ergab sich eine bedeutend geringere Änderung derselben, nämlich bei Cu 3,6 Proz. und bei Ag 6,1 Proz. in dem Sinne, daß das geschmolzene Kathodenmaterial die geringere Austrittsarbeit besitzt. Dagegen weist der Emissionsverlauf in der Gegend der Schmelzpunkte eine, wenn auch geringe, Diskontinuität auf, welche Seiliger mit den Verdampfungsvorgängen normaler Einstoffsysteme (z. B. Eis–Wasser) in Verbindung bringen zu können glaubte.

Ebenso wie die Konstante b weist auch A eine sprunghafte Änderung auf, welche der durch Änderung von b bewirkten Stromzunahme entgegenwirkt. Ähnliche Messungen werden an der Emission positiver Ionen angestellt.

Experimentell wurde — wie unten noch näher besprochen werden soll — eine andere Anordnung gewählt, wie sie der Verfasser früher benutzte. Eine wesentliche Verbesserung wurde durch Verwendung von Thermoelementen zur Temperaturbestimmung erreicht, deren Anbringung außerhalb der Kathode im Entladungsraum aber den erreichten Vorteil wohl zum Teil wieder zunichte machte. Die Schwierigkeit, die Emission des Gefäßmaterials von der des Untersuchungsmaterials zu trennen, wurde so umgangen, daß Quarz als Rezipientenmaterial gewählt war, dessen Emission gering ist und daher vernachlässigt wurde. Andererseits ist aber gerade die Verwendung von Quarz erfahrungsgemäß mit einer erheblichen Vergiftungsgefahr für die Kathode verbunden, welche bei gleichzeitiger Verwendung als Tiegelmaterial die auftretenden Effekte fälscht, wozu noch kommt, daß bei den zu verwendenden hohen Temperaturen Quarz durchlässig für Gase wird, also die erforderlichen Vakua nicht mehr zu erreichen sind.

[1]) S. Seiliger, Dissertation Berlin, 1926.

Schließlich kommt noch hinzu, daß die Bestimmung der Austrittsarbeiten erst dann zuverlässig ist, wenn über ein möglichst großes, möglichst genau bestimmtes Temperaturintervall gemessen wird. Diese Forderung ist bei beiden Arbeiten mangels apparativer Möglichkeiten nicht genügend erfüllt: der Verfasser konnte damals die Emission des Kupfers von 1060 bis 1170° C, d. h. über nur 110° bestimmen, Seiliger zwischen 1040 und 1130° C, also über 90°, während bei Silber von Seiliger nur über ein Intervall von kaum 80°, wahrscheinlich infolge der starken Verdampfung, gemessen werden konnte.

b) Ziel der Untersuchung. Aus den geschilderten Vorarbeiten vom Verfasser und Seiliger geht hervor, daß das Problem der glühelektrischen Elektronenemission noch durchaus nicht geklärt worden ist. Bei unserer heutigen Kenntnis der Oberflächenvorgänge und aller übrigen Effekte, welche den Emissionsvorgang maßgebend beeinflussen, können nur solche Untersuchungen die Entscheidung in den schwebenden Fragen bringen, welche jede experimentell ausschaltbare Fehlerquelle wirklich vermeiden.

Während die früheren Untersuchungsmethoden des Verfassers wohl angenähert den Evakuierungsbedingungen genügten, so war mangels besserer Mittel die Kathodenkonstruktion und die Trennung von Tiegel- und Metallemission primitiv und wahrscheinlich nicht völlig zuverlässig, ebenso ist die angewendete Temperaturmeßmethode mit Recht angefochten worden. Andererseits erscheint bei Seiliger durch das Schmelzen des Metalles in Quarz, das gleichzeitig die Rezipientenwand bildete, das Kathodenmaterial stark verunreinigt gewesen zu sein, da wie er selbst angibt: „... bei Kupfer die Oberfläche ... mit Kupferoxydflecken bedeckt war ...“ und auch bei Silber eine Reaktion der Quarzoberfläche des Rezipienten vorgegangen ist, da „... außer der ... Entglasung eine so starke Bindung mit dem Silberniederschlag erhalten wurde, daß man bei Reinigung des Rezipienten die Niederschläge mit Gewalt entfernen mußte, wobei Stücke der Quarzoberfläche abgerissen wurden ...“ Da außerdem Quarz bei Temperaturen oberhalb 950° C anfängt gasdurchlässig zu werden, so bestehen Bedenken gegen die erforderliche Güte des Vakuums. Dagegen war bei Seiliger die Temperaturmeßeinrichtung in Form des Thermoelements bedeutend günstiger als beim Verfasser, trotzdem auch hier Bedenken gerechtfertigt sind, sobald es sich um den Temperaturverlauf an Haltepunkten (Schmelzpunkten und Umwandlungspunkten) handelt, weil durch die Anordnung des Elements im Entladungsraum man nie die Garantie besitzt, daß die Temperatur der Lötstelle

gleich der Kathodentemperatur ist, besonders wenn, wie bei Wärmetönungen, das Schmelzgut der Umgebung Wärme entzieht, ohne eine Temperaturänderung zu erreichen.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung kann also dahin festgelegt werden, einerseits eine Apparatur und eine Meßmethode auszuarbeiten, welche, soweit es im Bereich der heutigen Experimentiertechnik liegt, Fehler vermeidet, und die Meßgenauigkeit soweit als möglich zu steigern, unter anderem subjektive singuläre Messungen durch objektive kontinuierliche Registriermethoden zu ersetzen. Andererseits sollte das Ziel dieser Methoden sein, die Elektronen- und Ionenemission einer größeren Zahl von Metallen für den festen und flüssigen Zustand so genau über ein möglichst großes Temperaturintervall zu bestimmen, daß die Größe der Austrittsarbeit und eine eventuell vorhandene Temperaturabhängigkeit derselben genau festgelegt werden konnte, ferner das durchmessene Temperaturintervall für die flüssige Phase der Kathode so nahe als möglich an den Siedepunkt heranzubringen. Es sollten ferner ebenso für die Modifikationsänderung der Kathode die glühelektrischen Konstanten bestimmt werden, um den Einfluß der Struktur des Raumgitters quantitativ zu verfolgen und eventuell mit den Resultaten der röntgenographischen Untersuchungen in Einklang zu bringen. Schließlich sollte — wenn möglich — die Meßgenauigkeit so weit gesteigert werden, um einwandfrei feststellen zu können, ob entsprechend der Richardson-Schottky-Dushmanschen Vorstellung die Größe A_0 in Gleichung:

$$J = A_0 . T^2 . e^{-b_0/T}$$

für die (anderweitig noch nicht untersuchten) Metalle für den festen Zustand den theoretisch geforderten universellen Wert besitzt.

Weiterhin sollten Legierungen (Zweistoffsysteme) in den Bereich der Messungen einbezogen werden, um den Einfluß der Mischkristallbildung, eutektischer Konzentrationen, singulärer durch chemische Verbindungen ausgezeichneter Legierungsverhältnisse auf die Austrittsarbeit zu untersuchen und mit den leitungs- und thermoelektrischen Vorgängen zu vergleichen.

Der hier vorliegende Teil der Arbeit wird sich daher zunächst mit einer eingehenden Beschreibung der teilweise recht verwickelten experimentellen Bedingungen und Meßmethoden befassen, während Emissionsmessungen an verschiedenen unlegierten Metallen für den festen und flüssigen Zustand den Inhalt der in nächster Zeit folgenden zweiten Mitteilung bilden werden.

2. Die Apparatur.

a) Vorbedingungen. Der grundlegende Unterschied dieser Meßeinrichtung gegenüber den üblichen glühelektrischen Apparaturen besteht darin, daß die Kathode nicht freischwebend in Draht- oder Bandform in dem Rezipienten untergebracht werden kann, sondern von einem heizbaren Tiegel umgeben sein muß, der die Lage der emittierenden Oberfläche gegenüber der Anode fixiert. Da außerdem die gut meßbaren Glühemissionen, abgesehen von der der Alkalimetalle, erst oberhalb von 900° C beginnt, so müssen mit Hilfe dieses Tiegels Temperaturen bis zu etwa 2000° C erreicht werden können, um die notwendige Zahl von Metallen und Legierungen mit Schmelzpunkten oberhalb 950° C messen zu können. Es muß ferner die Bedingung an den Schmelzofen gestellt werden, daß er eine große Lebensdauer hat, d. h. daß er sich während des vielstündigen Verlaufs der Messungen in seinen elektrischen und chemischen Eigenschaften nicht verändert und nicht mit dem Schmelzgut reagiert, wie es z. B. bei der Konstruktion von Seiliger der Fall war.

Als nächste Forderung muß an den Rezipienten, der zur Aufnahme des Ofens dient, die Erreichbarkeit der höchsten Vakua gestellt werden, was von vornherein die Benutzung von irgendwelchen kohlenwasserstoffhaltigen Dichtungsmitteln (Siegellack, Gummifett usw.) ausschließt, weil eine große Zahl von Stoffen, wie Eisen, Molybdän usw., bei Temperaturen über 1100° C Kohlenstoff stark aufnehmen und dadurch ihre Eigenschaften ändern. In diese Forderung muß außerdem eingeschlossen werden, daß die Sauggeschwindigkeit vom Rezipienten ab so groß ist, daß die beim Erhitzen und Schmelzen in hohem Maße abgegebenen Gase keine wesentliche Drucksteigerung hervorzurufen vermögen.

Ferner muß die Temperaturbestimmung so genau als möglich vorgenommen werden können, d. h. sie muß an den Stellen erfolgen, wo auch die Emission vor sich geht, also möglichst dicht unter der Oberfläche des Kathodenmaterials.

Die Emissionsmessung muß die Feststellung sehr kleiner Ströme ermöglichen und darf nicht gefälscht werden durch die um mehrere Zehnerpotenzen größere Emission der Oxyde des Ofenmaterials, eine Forderung, deren Erfüllung sehr schwierig ist, der auch wahrscheinlich bei den früheren Untersuchungen des Verfassers (l. c.) mangels experimenteller Möglichkeiten nicht Genüge getan wurde.

Schließlich darf die Isolation der Anode gegen die Kathode auch nach stundenlangem Betrieb nicht durch die meist sehr starke Konden-

sation der verdampfenden Metallmengen beeinträchtigt werden, d. h. ein Mindestwiderstand von etwa $5 \cdot 10^{13}$ Ohm muß zwischen Anode und Kathode bestehen, um bei einer Spannung von 500 Volt Emissionsströme bei niedriger Temperatur (900 bis 1000°) auf 5 Proz. genau messen zu können.

b) Der Rezipient. Die genannte Bedingung der Erreichbarkeit der höchsten Vakua schließt von vornherein jede Ofenkonstruktion, bei welcher die Wand des Ofens irgend eine Druckdifferenz aushalten muß, wie es z. B. bei den Versuchen von S. Seiliger der Fall war, aus. Denn einerseits ist kein hochfeuerfestes Material bekannt, das nicht porös ist, andererseits werden bei Temperaturen von 950° C an alle undurchlässigen Stoffe für leichte Gase durchlässig, wie z. B. Quarz, Hartporzellan usw. Aus diesem Grunde mußte der eigentliche Schmelzofen in Form eines Tiegels in das Innere eines Rezipienten gebracht werden, dessen Wände durch geeignete Kühlung vor Erwärmung geschützt waren.

Aus diesen Umständen mußte an den Rezipienten die Forderung leichter Zugänglichkeit gestellt werden, um die Auswechselbarkeit der Öfen und die Justierbarkeit bis zum letzten Augenblick zu ermöglichen. Er wurde daher aus drei Teilen aufgebaut, welche mit Schliffen, an denen Quecksilberdichtung vorgesehen war, hochvakuumdicht aneinander gefügt werden konnten.

Wie in Fig. 1 dargestellt, bestanden diese Teile aus einem zylindrischen Mittelstück A, das auf beiden Seiten die Hohlschliffe a_1 und a_2 trug. Dieses Mittelstück war aus einem 25 kg schweren Bessemerstahlblock ausgedreht und geschliffen, hatte an seinen zylindrischen Seitenwänden etwa die Stärke von 5 mm und war um völlige Dichtigkeit zu sichern auf der Außenseite unter dem Sandstrahlgebläse geputzt und dann stark vernickelt worden. Am oberen Rand von a_1 war die Innenschlifffläche scharf hinterdreht, so daß die dreieckige Rinne α entstand, welche zur Ansammlung der Reste des Dichtungsquecksilbers bei dem Auseinandernehmen der Apparatur diente; es wurde also auf diese Weise vermieden, daß bei nicht völliger Entfernung des Quecksilbers beim Lösen des oberen Schliffes Metalltropfen in das Innere von A kamen. Der äußere Rand der Dichtungsrinne war so hoch, daß bei richtiger Füllung das Dichtungsmittel etwa 10 mm über dem oberen Ende des Schliffes stand. Dieser äußere Rand trug außerdem bei β ein feingängiges Gewinde mit Anschlag, auf das ein Zylinder D aufgeschraubt werden konnte, um das durch die Strahlung des Ofens gefährdete Oberteil B zu kühlen, wenn D mit Wasser gefüllt wurde (siehe unten).

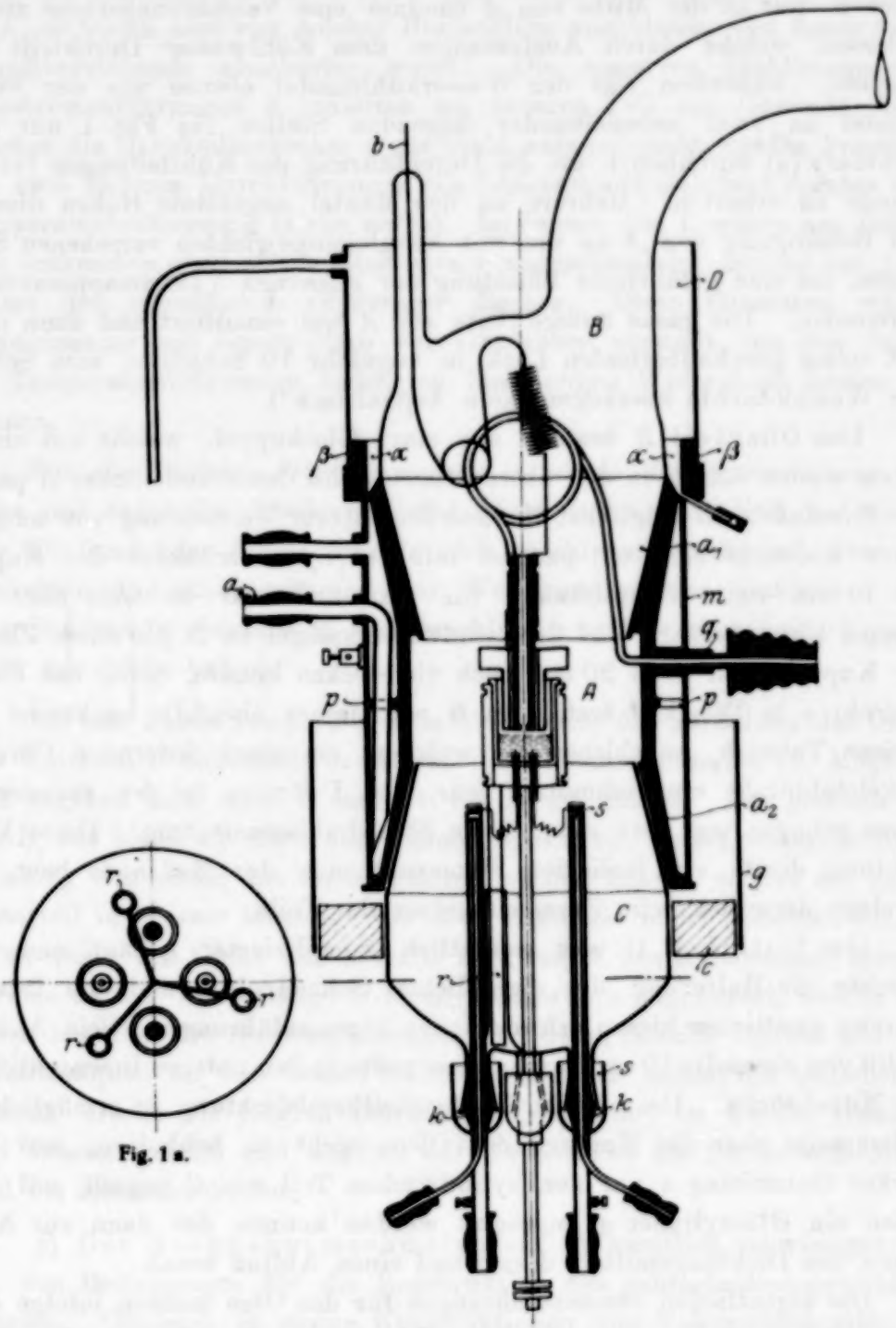


Fig. 1a.

Fig. 1.

Längs um das ganze Mittelstück A war ein Mantel m aus emailliertem Messingblech gelötet, so daß ein Kühlmantel entstand, dessen Zuleitungen a_3 und a_4 waren. Um die erforderliche Stabilität zu er-

reichen, war in der Mitte von A rundum eine Verstärkungsrippe stehen gelassen, welche durch Ausfräsungen dem Kühlwasser Durchtritt gestattete. Außerdem war der Wasserkühlmantel ebenso wie der Stahlmantel an zwei nebeneinander liegenden Stellen (in Fig. 1 nur eine sichtbar) (q) durchbohrt, um die Durchführung der Kühlleitungen für die Anode zu erhalten. Mehrere an den Mantel angelötete Haken dienten zur Befestigung von A an den mit Ausgleichsgewichten versehenen Seilzügen, um eine gefährliche Belastung der gläsernen Vakuumapparatur zu vermeiden. Die ganze äußere Seite von A war emailliert und dann noch mit einem quecksilberfesten Lack in ungefähr 10 Schichten zum Schutz der Weichlotnähte überzogen (kein Asphaltlack!).

Das Oberteil B bestand aus einer Glaskuppel, welche mit einem 10 cm weiten Schliff in den oberen Innenschliff des Mittelstückes A paßte. An B mündete in möglichst flachem Bogen (zur Vermeidung von umgehbaren Reibungsverlusten) parallel mit der Symmetrieachse der Kuppel die 40 mm weite Saugleitung. Sie war senkrecht so weit über die Kuppel hinausgeführt, daß der Kühlwasserspiegel in B die obere Fläche der Kuppel noch etwa 20 mm hoch überdecken konnte, bevor das Überlaufrohr γ in Tätigkeit trat. An B war ferner ebenfalls senkrecht ein kleiner Tubus b_1 angeblasen, in welchem ein stark federnder Chromnickelstahldraht eingeschmolzen war, der U-förmig in der skizzierten Form gebogen war und eine dünne Stahldrahtspirale trug. Diese Vorrichtung diente zur isolierten Stromzuführung der Meßanode bzw. zur Montage derselben beim Zusammensetzen der Teile.

Das Unterteil C war wesentlich komplizierter gebaut und bezweckte die Halterung des eigentlichen Schmelzofens und die Durchführung sämtlicher hierzu erforderlichen Stromzuführungen. Sein Außenschliff von ebenfalls 10 cm Durchmesser paßte in den unteren Innenschliff a_4 des Mittelstücks. Um hierfür die Quecksilberabdichtung zu ermöglichen, andererseits aber die Montage des Ofens nicht zu behindern, war ein starker Gummiring c um den zylindrischen Teil von C gepaßt, auf den außen ein Glaszylinder g angesetzt werden konnte, der dann zur Aufnahme des Dichtungsmittels diente und einen Abfluß besaß.

Die eigentlichen Stromzuführungen für den Ofen mußten infolge der großen Stromstärken sehr kräftig dimensioniert werden und mußten außerdem zu Reinigungszwecken leicht entfernt werden können. Infolgedessen wurde von festen Einschmelzstellen abgesehen und starke Stahlstäbe verwendet, welche in kleine Schliffe p paßten, die ebenfalls Quecksilberdichtung erhielten. Wie die Querschnittsskizze (Fig. 1a) zeigt,

waren die Zuführungen an C unten in Viereckform gegeneinander versetzt; es waren also vier solcher Hohlschliffe angeblasen, von denen zwei gegenüberstehende gleichartig waren. Die massiven Stahlkonen der Heizstromzuführungen k erhielten am unteren Teil ein Gewinde, über welches die Quecksilberbecher s aus Stahl aufgeschraubt werden konnten. Die zwei anderen Durchführungen (im Längsschnitt sichtbar) dienten der Temperaturbestimmung (siehe unten). Im Innern von C waren am Boden drei senkrechte oben offene Glasrohre r angeschmolzen, welche zur Aufnahme der eigentlichen Ofenträger dienten. Diese Glasrohre waren gegeneinander mit einem Stern von Glasstäben versteift, um den durch die Temperaturdifferenzen bedingten Spannungen Widerstand leisten zu können.

Für die Kühlung des Ofenmantels m wurde die Wasserleitung benutzt und daher das Anodenpotential (siehe unten) auf Null festgelegt. Der Kühlkreis der Anode war in sich geschlossen, elektrisch aber auf demselben Potential, während der Wasserumlauf der Elektroden der Thermoelemente ebenfalls in sich geschlossen und peinlich isoliert gegen Erde war (siehe unten).

Bei sehr hohen Temperaturen zeigte es sich, daß Strahlung des Ofens das Unterteil C unzulässig erwärmte. Infolgedessen mußte die Möglichkeit gegeben sein, auch C isoliert von A zu kühlen. Das geschah dadurch, daß bis in die Höhe des Gummiringes c ein großer wassergefüllter Glastrog von unten her heraufgeführt werden konnte, so daß der ganze Unterteil in Wasser tauchte. Da aber dann die nicht isolierten Stromzuführungen des Ofens eine lebhafte Elektrolyse des Kühlwassers hervorgerufen hätten, waren lange U-förmige Glasrohre angebracht, welche von unten her über die Stromzuführungen und deren Schliffe führten und mit Gummistopfen an den beiden Schliffhälsen nach außen hin abgedichtet waren. Durch die Röhren führten die Leitungen; sie wurden ebenfalls mit Wasser gefüllt und kühlten auf diese Weise die Stromzuführungen und die Eisenelektroden.

c) Der Hochvakuumschmelzofen. Wesentlich schwieriger war es, den Bedingungen für die Konstruktion des Schmelzofens gerecht zu werden. Obgleich es einige Konstruktionen von Vakuumöfen gibt, die auch zum Teil in der Praxis Anwendung gefunden haben, so konnte keiner von ihnen benutzt werden, weil die Anforderungen an die Güte des Vakuums, die Temperaturbeständigkeit und ihre chemische Passivität wesentlich höher als technisch üblich waren.

Unter den zahlreichen Materialien, welche imstande sind, hohe Temperaturen auszuhalten, wurden für die vorliegenden Versuche nur wenige als in jeder Hinsicht geeignet gefunden: Geschmolzenes Magnesiumoxyd[1]), reines Aluminiumoxyd[2]) und für niedrigere Temperaturen „Aloska"masse[3]), ebenso Zirkonoxyd[3]), letzteres allerdings nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen. Über die spezielle Eignung der Materialien für den vorliegenden Zweck soll weiter unten berichtet werden. Die Erwärmung des Tiegels erfolgte mit hochfrequentem Wechselstrom (siehe unten). Hier stellte sich infolge der extrem kleinen Drucke (wo die freie Weglänge der Gasmoleküle um das Vielfache die Ofendimension überschreitet) eine Schwierigkeit heraus, welche die direkte Übertragung der üblichen Widerstandsofenkonstruktionen auf die vorliegende unmöglich machte. Es kommen im Hochvakuum drei neue Vorgänge bei der Wärmeübertragung vom Stromträger zur Ofenwand in Betracht: Erstens der Umstand, daß der Wärmetransport vom Leiter zum Tiegel nicht mehr durch Konvektion vonstatten geht, sobald die freie Weglänge der Gasmoleküle größer wird als die geometrischen Dimensionen des Heizkörpers. Es verbleiben also zur Übertragung der Wärme vom Stromträger auf den Tiegel nur noch die direkte Wärmeleitung und die Strahlung. Erstere kann aber nur dann den Wärmetransport übernehmen, wenn der Leiter an möglichst vielen Stellen die Tiegelwand berührt. Bei steigender Temperatur wird aber ohne geeignete Vorrichtungen infolge des verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der direkte Kontakt immer schlechter, so daß in immer steigendem Maße die Strahlung die Wärmeüberführung übernehmen muß. Da aber der Strahlungswiderstand bedeutend größer ist als der normale thermische Übergangswiderstand, so ist zur Übertragung der gleichen Wärmemenge eine bedeutend größere Temperaturdifferenz zwischen Leiter und Tiegel erforderlich, d. h. das Heizband muß eine sehr viel höhere Temperatur als der Tiegel besitzen. Dadurch wird aber die erreichbare Höchsttemperatur bei gleicher Lebensdauer stark herabgesetzt. da im Hochvakuum zwei weitere Erscheinungen auftreten, welche auf den Stromträger zerstörend einwirken: Die Elektronen- bzw. Ionenemission und die Verdampfung.

Da erstere exponentiell mit der Temperatur stark ansteigt und auch unter Umständen Ionisation bei plötzlich abgegebenen Gasen seitens des Tiegelmateriales oder Schmelzgutes auftreten kann, so werden schon ganz

[1]) J. Bronn, Chem. Ztg. Nr. 151, 1925.
[2]) Erzeugnis der Firma Mayer & Schmidt, Offenbach a. M.
[3]) Erzeugnis der Steatit-Magnesia A.-G., Berlin-Pankow.

geringe lokale Überhitzungen des Bandes, welche durch nicht ganz gleichmäßige Wärmeabführung bedingt sind, starke ungleichmäßige Emissionsabgaben zur Folge haben, welche wiederum durch gesteigerte chemische Aktionsfähigkeit oder durch Ionenbombardement das Heizband wie das Tiegelmaterial so stark angreifen, daß die Zerstörung beider Teile in ganz kurzer Zeit erfolgt. Außerdem scheint die Zerstäubungsgeschwindigkeit im Hochvakuum bedeutend größer zu sein als unter Drucken von selbst wenigen Millimetern, wie es ja durch das Verhalten des Leuchtdrahtes in evakuierten und in gasgefüllten Glühlampen hinlänglich bekannt ist.

Diese Schwierigkeiten konnten bei gleichzeitiger Erreichung einer befriedigenden Lebensdauer durch folgende, nach langen Versuchen gefundene Konstruktion zum größten Teil umgangen werden. Der Ofen wurde aus zwei Teilen hergestellt: dem eigentlichen Tiegel und dem Schutzrohr. Der Tiegel *a* (s. Fig. 2) wurde nach Angaben in den Fabriken roh angefertigt und bestand aus einem annähernd zylindrischen, unten geschlossenen, dickwandigen Rohr. Auf einer Präzisionsdrehbank, welche einen direkten Antrieb des Zahnradgetriebes auf die Supportspindel besaß, wurde mit Hilfe von Schleifsteinen für zahnärztliche Zwecke[1]) aus Carborund mit einem besonders widerstandsfähigen Bindemittel der Tiegel und das Schutzrohr genau rund und laufend innen und außen mit einer konischen, dem Bodenstück zu gerichteten Verjüngung von 2 bis 5° abgeschliffen, bis eine Wandstärke von 1,5 bis 2 mm erreicht war. Hierauf wurde mit Hilfe der gesteuerten Supportspindel auf den Konus ein Schraubengewinde von flachrechteckigem Profil geringer Ganghöhe eingeschnitten, das genau die Breite des wegen der größeren Berührungsfläche zumeist in Bandform verwendeten Stromträgers besaß (Fig. 3).

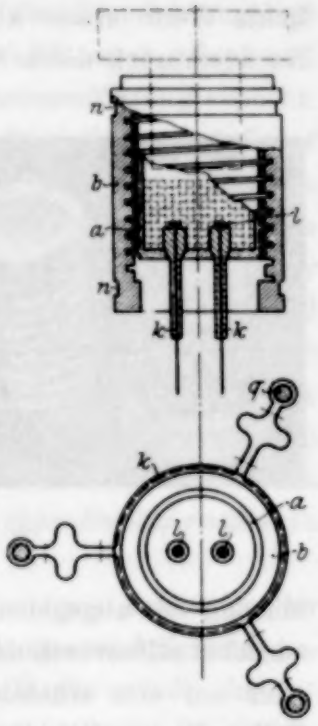


Fig. 2.

Als Stromträger wurde je nach der beabsichtigten Höchsttemperatur und den Eigenschaften des Tiegelmaterials Molybdän oder Wolfram verwendet.

[1]) Als einziges geeignetes Fabrikat unter einer großen Reihe von Erzeugnissen verschiedener Firmen wurden für diesen Zweck die „Carborundum Points" von S. S. White, Chicago, U. S. A., ausgewählt, die beim Schleifprozeß für eine Schleiftiefe von 0,1 mm pro Millimeter Weg etwa 5000 Umdrehungen erforderten.

Sehr wesentlich war dabei, daß die Bandbreite (1,5 bis 2 mm) über die ganze Länge genau innegehalten wurde, da die durch Ungleichmäßigkeiten in der Breite bedingten Widerstandsänderungen sehr erheblich zu lokalen Überhitzungen beitrugen. Die Stärke des Bandes war etwa 0,1 mm. Die Tiefe des in den Tiegel geschnittenen Gewindes betrug 0,8 bis 1,0 mm, so daß an diesen Stellen die Tiegelwand nur noch die Stärke von 0,8 bis 1 mm betrug, was bei der ausgezeichneten Homogenität des gelieferten Tiegelmaterials noch ausführbar war. Das Schutzrohr *b*, aus demselben Material, bestand aus einem auf beiden Seiten offenen Zylinder, dessen lichte Weite etwas kleiner war als der äußere Durchmesser der Tiegel. Nachdem auch dieser innen und außen konisch geschliffen war, wurde er auf der Innenseite mit einem Muttergewinde versehen, so daß sich der Tiegel in das Rohr hineinschrauben ließ. Die Tiefe des in das Schutzrohr eingeschliffenen Gewindes war bedeutend größer als die Tiefe des Gewindes im Tiegel, so daß nach dem Einschrauben noch ein schraubenförmiger Kanal im Schutzrohr übrig blieb, der zur leichteren Abführung der abgegebenen Gase bei Evakuieren und Anheizen diente. Die zunächst selbstverständlich erscheinende Wahl einer zylindrischen Ofenform stieß auf eine erhebliche Schwierigkeit beim Zusammenschrauben beider Teile. Da nämlich die unteren Gänge des Tiegelgewindes und die oberen des Schutzrohres beim Montieren vermehrter Reibung ausgesetzt waren, so schliffen sich diese Teile ab. Daher war der erforderliche präzise Einschluß des Stromträgers an diesen Teilen gestört. Es wurde deshalb trotz vermehrter Schwierigkeiten bei der Herstellung der Öfen zur konischen Form übergegangen, weil so beim Ineinanderschrauben erst kurz vor der endgültigen Stellung des Tiegels im Schutzrohr eine ganz gleichmäßige Beanspruchung der Gewindeteile auftrat.

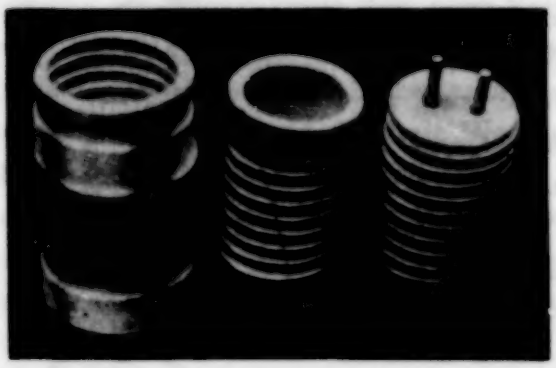


Fig. 3.

Die Stärke des Schutzrohres betrug ungefähr 4 mm. Oben und unten war in seinen äußeren Mantel eine ringsum laufende Nut *n* eingeschliffen, welche zur Aufnahme der Stromzuführungseinrichtung diente. Letztere bestand aus einem dreiteiligen, stark federnden Ring *k* aus starkem Molybdänblech, das durch kleine eiserne Schrauben in einiger Entfernung

vom Tiegel zusammengehalten wurde. Molybdän hat die Eigenschaft, auch bei schwacher Rotglut seine Federkraft nicht wesentlich einzubüßen und eignete sich für diesen Zweck befriedigend. Die Stromzuführung, welche bei allen vorkommenden Temperaturen einwandfreien Kontakt liefern mußte, war derart erreicht, daß tangential zur inneren Bohrung in den Mantel des Schutzrohres oben und unten je ein Schlitz eingeschliffen war, der so weit herunterging, daß er innen auf einen Gewindegang, außen in einer der ringförmigen Nuten mündete. Das Band wurde mit seinen beiden Enden hierdurch auf die Nut geführt und war so lang, daß es außen noch einmal um den Umfang des Schutzrohres herumgelegt werden konnte. Hierauf wurde dann die dreiteilige Klammer gelegt und auf diese Weise eine Halterung und zuverlässige Stromzuführung erreicht. Um nun die Wärmeableitung an die Wand des Rezipienten möglichst gering zu machen, wurden diese Halter in der in Fig. 2 gezeichneten Weise um die Quarzstäbe q gelegt und dort festgeklemmt, welche in den Glasröhren (Fig. 1) des Unterteils C eingesteckt waren. So war der Tiegel frei von oben und unten an je drei Stellen festgehaltert, während die Stromzuleitungen durch zahlreiche dünne Kupferbänder oben und unten von je einer Schelle zu den bis dahin geführten Stahlstäben durch Verschrauben bewerkstelligt wurde. Die Enden der Schellen waren so geformt, daß sie federnd wirkten, daß also der Ofen trotz der soliden Befestigung der Wärmeausdehnung folgen konnte, ohne die Quarzstäbe zu zerbrechen.

Die so erhaltene Konstruktion erfüllte in durchaus befriedigender Weise die gestellten Bedingungen, denn durch die genau definierte Anbringung des Heizbandes zwischen Tiegel und Schutzrohr wurde eine geringe lokale Steigerung der thermischen Übergangswiderstände vermieden, da das Band sich nur im Sinne der gegebenen Schraubenlinien ausdehnen konnte und auf die Weise nie den beiderseitigen Kontakt verlor. Da außerdem die inneren Teile des Ofens sich stärker ausdehnten als der äußere Teil, so wurde mit steigender Temperatur die Berührung immer inniger. Durch die geeignete Dimensionierung der Wandstärken des Tiegels und des Schutzrohres hatte man es in der Hand, die Temperatur des Außenrohres, das infolge der großen Strahlungsoberfläche stets kälter sein muß als das Tiegelinnere, immer gerade so viel niedriger zu halten, daß die gewollte Differenz der Wärmeausdehnung nicht zu einem Zerreißen des Rohres führte.

Wie eingangs erwähnt wurde, gelangten im Verlauf der Untersuchungen verschiedene hochfeuerfeste Materialien zur Anwendung, deren

Eignung sehr stark von dem zu schmelzenden Material abhing. Die für Schmelzversuche in der Luft so störenden chemischen Reaktionen des Tiegelmaterials mit den sich bildenden Oxydationsprodukten des Schmelzgutes, treten hier zwar nicht in Erscheinung, da die Metalle vor dem Einfüllen von allen Verunreinigungen befreit wurden und nur die allerreinsten Stoffe Verwendung fanden. Dafür erwies sich bei dieser Konstruktion der Öfen eine nur geringe Formänderung des Materials, welche durch die bei hohen Temperaturen eintretende Plastizität verursacht wurde, als sehr störend; denn jede Schrumpfung des inneren Tiegelteils verursachte sogleich einen schlechteren Wärmekontakt mit dem Stromträger, der dann überhitzt wurde und so allmählich durchbrannte. Dazu kam noch die bekannte elektrolytische Zersetzung des Materials bei hohen Temperaturen, welche die Lebensdauer von Stromträger und Tiegelwand stark abkürzte. — Sehr ungünstige Erfahrungen wurden besonders mit der mangelnden Formbeständigkeit des verwendeten Zirkonmaterials gemacht, trotzdem die Ofenteile besonders hoch vorgebrannt worden waren. Die Härte des Zirkonoxyds wächst außerdem so stark mit der Sinterungstemperatur, daß die Bearbeitung mit Schleifsteinen auf große Schwierigkeiten stieß. Ebenso war die Leitfähigkeit und dementsprechend die Neigung zu Reaktionen sehr groß, weshalb das Material vorzugsweise zur Herstellung der Schutzrohre verwendet wurde (siehe unten).

Für Temperaturen bis 1450° C eignete sich die erwähnte „Aloskamasse“ sehr gut, die außerdem den Vorzug der leichten Bearbeitbarkeit besaß.

Das weitaus günstigste Material für oxydfreie Schmelzen waren Öfen aus geschmolzenem Magnesiumoxyd, die bei Formbeständigkeit bis etwa 2100° C leicht zu bearbeiten waren und nur den Nachteil der geringen mechanischen Festigkeit und hoher Porosität besaßen. Für die Erreichung von Temperaturen oberhalb 1500 bis 2000° C wurde deshalb die beschriebene Konstruktion dahin abgeändert, daß der innere Teil des Ofens aus geschmolzenem Magnesiumoxyd hergestellt wurde, der äußere dagegen aus Zirkonoxydmänteln. Um aber die gefährliche Reaktion des Zirkons mit dem Stromträger zu verhindern, wurde ein nur etwa 1 mm dünner Mantel von Magnesiumoxyd zwischen die Windungen des Stromträgers und die innere Fläche des Schutzrohres gelegt. Durch die „Ausfütterung“ des Zirkonoxydrohres mit Magnesiumoxyd konnte also die erforderliche mechanische Festigkeit mit der geringen Reaktionsneigung beider Materialien miteinander vereinigt werden. Auch das „Futter“ für das Zirkonrohr wurde aus einem Magnesiumzylinder ausgeschliffen. Bei Erreichung

genügend hoher Temperaturen schrumpfte das Zirkonoxydrohr auf das „Futter" auf und gab so ein einziges Stück.

Der Zweck der Ofenkonstruktion war erwähntermaßen, zu verhindern, daß durch die veränderten Verhältnisse im Hochvakuum ein zu großer Temperaturabfall zwischen Stromträger und Ofeninnern auftrat.

So gut nun der thermische Kontakt zwischen beiden Teilen war, so war bei sehr hohen Temperaturen dieser Abfall doch noch etwa 150° C, was in der Nähe der Schmelztemperaturen des Stromträgers eine starke Verringerung der Lebensdauer verursachte. Der einzige Ausweg, der sich hier finden ließ, bestand darin, zu einer Kombination von Induktionsheizung und Heizung durch Wärmeleitung überzugehen.

Bekanntlich ist die durch Induktionsheizung in einer kompakten Metallmasse erzeugte Wärmemenge proportional dem Quadrat der Frequenz des die Wirbelströme erzeugenden Wechselstromes. Würde die Energiezufuhr zu dem Schmelzgut allein auf diese Weise erfolgen, so würde der Stromträger kalt bleiben und die gesamte Wärmemenge im Schmelzgut selber erzeugt werden, es würde dementsprechend ein Temperaturabfall vom Ofeninnern nach außen hin stattfinden. Trotz zahlreicher Versuche, auf diese Weise den Bau der komplizierten Öfen vereinfachen zu können, wurde ein befriedigendes Resultat nicht erzielt, weil die Erzeugung der erforderlichen Schwingungsenergie nicht so konstant war, daß sie den Anforderungen für glühelektrische Messungen genügte und außerdem die rhythmische Unterbrechung der Wirbelfelder auf unüberwindliche Schwierigkeiten stieß (siehe unten). Wesentlich einfacher aber war die Aufgabe zu lösen, nur so viel Wärme im Schmelzgut selbst durch Induktion entstehen zu lassen, als erforderlich war, den Temperaturabfall zwischen Stromträger und Ofeninnern auszugleichen.

Zunächst wurde versucht, auf dem Wege der Überlagerung einer Schwingungskomponente über den Gleichstrom diese zusätzliche Energiezufuhr zu erreichen. Es zeigte sich aber, daß wesentlich einfacher dasselbe Ziel erreicht wurde, wenn man einen mittelfrequenten Wechselstrom (400 bis 600 pro Min.) allein zur Heizung benutzte, dessen Frequenz mit steigender Temperatur der veränderten spezifischen Leitfähigkeit des Schmelzgutes angepaßt werden konnte. Zu diesem Zwecke war es notwendig, die Form des Stromträgers abzuändern und (um im Frequenzbereich der verfügbaren Generatoren zu bleiben) eine größere Windungszahl auf den Ofen zu bringen. Daher wurde in diesen Fällen Draht aus Wolfram oder Molybdän benutzt, der mit seinem Querschnittsprofil genau

zur einen Hälfte in die Gewindegänge des Innenrohres, zu anderen in die des Schutzrohres paßte, derart, daß die Drahtwindungen den eigentlichen Gewindegang bildeten, welcher die beiden Teile zusammenhielt. Bei gefütterten Schutzrohren lag dementsprechend der Draht zwischen Tiegel und Futter.

Auf diese Weise waren eine Reihe von Ofenmodellen vorhanden, welche sich für das jeweils gewünschte Temperaturintervall speziell eigneten und eine Lebensdauer von bis zu mehreren Hundert Stunden besaßen.

d) Die Temperaturbestimmung. Die beabsichtigte Messung der glühelektrischen Konstanten ist nur dann genau durchführbar, wenn die Temperaturmessung der Kathode möglichst fehlerfrei ist. Gerade dieser Umstand ist bei eigentlich allen bisherigen Messungen die Fehlerquelle, da fast alle Untersuchungen aus der Strahlung oder der Widerstandsänderung der Kathode auf die Temperatur schlossen. Da aber die Strahlungsmessungen von kleinen Strukturänderungen der Kathodenoberfläche infolge der dadurch bedingten Änderung des Emissionsvermögens schon sehr stark beeinflußt werden, so können sie nur bei ganz wenigen Metallen als wirklich zuverlässig gelten. Ähnlich ist es mit der Widerstandsbestimmung. Da die übliche Kathodenform der langgestreckte Draht oder ein Band ist, bei dem die Abkühlung an den Haltern auf keinen Fall vernachlässigt werden kann, so ist die Anwendung von besonderen Korrektionsformeln [z. B. Dushman][1]) notwendig, um wenigstens annähernd die mittlere wirksame Temperatur zu bestimmen. Dazu kommt noch, daß Elektronenemission selber bekanntlich eine Änderung des Kathodenwiderstandes verursacht, der dann ebenfalls in Rechnung gesetzt werden muß. Die genaueste Möglichkeit, höhere Temperaturen zu bestimmen, welche durch die Thermoelemente gegeben ist, ist meistens wegen der sehr geringen Wärmekapazität der Kathoden nicht anwendbar, außerdem würde in der üblichen Anordnung die Emission des Materials der Thermoelemente die zu messenden Effekte fälschen. Benutzt man nun — wie im vorliegenden Falle — größere Metallmassen mit verhältnismäßig kleiner, für die Emission in Betracht kommender Oberfläche, so können Thermoelemente ohne Gefahr angewendet werden, sobald einige Kautelen beachtet werden.

Für die zunächst gemessenen Metalle und Legierungen, welche Schmelzpunkte unter 1600° C besitzen, wurden Platin–Platin–Rhodium-

[1]) S. Dushman, Phys. Rev. (2) **21**, 207, 1923.

Elemente (10 Proz.) (Heraeus) entsprechend den Vorschriften der Reichsanstalt verwandt. Die Angaben dieser Elemente sind aber nur dann zuverlässig, wenn die Lötstelle in dem zu untersuchenden Material eingebettet ist, und zwar möglichst dicht an der für die Emission in Betracht kommenden Stelle, der Oberfläche.

Wie aus Fig. 2 ersichtlich ist, wurden die beiden Schenkel des Elementes durch den Tiegelboden in das Schmelzgut eingeführt, damit sie die Emission mit Sicherheit nicht beeinflußten. Die Stärke der Drähte war 0,4 bis 0,5 mm. Die Durchführung durch den Tiegelboden mußte andererseits auch völlig flüssigkeitsdicht sein, und wegen der Legierungsgefahr mußte die Oberfläche der Drähte, welche mit dem Metall direkt in Berührung kam, auf ein Minimum herabgesetzt werden. Das wurde auf folgende Weise bewerkstelligt: Die Drähte wurden durch Kapillaren aus demselben Stoff wie der Tiegel hindurchgeführt und die Kapillaren q außen über die Hälfte ihrer Gesamtlänge auf einen kleineren Durchmesser (etwa 1 mm) abgeschliffen, so daß der Übergang zwischen beiden Querschnitten einen ziemlich steilen Konus ergab. Die beiden Bohrungen im Tiegelboden wurden im gleichen Winkel konisch ausgeschliffen, so daß die Kapillaren völlig dicht in den Boden paßten. Im Lichtbogen wurden diese Röhrchen mit dem einen Ende des hindurchgesteckten Drahtes verschmolzen, so daß das Metall eine etwa stecknadelkopfgroße Kuppe bildete. Wurden so in der gezeichneten Weise beide Röhrchen im Tiegel angebracht, so bildete das darum schmelzende Untersuchungsmaterial die Lötstelle, und zwar wurde so die Temperatur unmittelbar unter der emittierenden Oberfläche gemessen. Da nun sehr viele Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer usw. Platin leicht lösen, so mußte für einen schwerlöslichen Schutz der Kuppen gesorgt werden. Nach längeren Versuchen wurde ein dünner, aber vollkommen kohärenter galvanischer Chromniederschlag auf den Kuppen als geeigneter Schutz gefunden. Bei den erwähnten Metallen geht Chrom sehr schwer in Lösung, so daß eine Verunreinigung des Materials nicht zu befürchten war — wie die Mikroanalysen des Kathodenmaterials ergaben —, da aber beide Kuppen genau der gleichen Behandlung unterworfen wurden, also der Chromüberzug auch genau gleichartig und gleich stark war, wurde jede Asymmetrie im thermoelektrischen Stromkreise, welche die Temperaturangaben fälschen könnte, vermieden.

So groß bei dieser Anordnung der Thermoelemente die Wahrscheinlichkeit ist, daß die wirklich herrschenden Temperaturen gemessen werden, so erwies sich diese Konstruktion nur für Temperaturen bis

etwa 1300° C als dauerhaft. Bei höheren Temperaturen schützt nämlich der Chromüberzug die Thermoelemente auf die Dauer doch nicht und es tritt nach mehrstündiger Versuchsdauer eine allmähliche Zerstörung der Platindrähte ein. Deshalb wurde für die Untersuchungen der Emission von Eisen, Nickel, Kobalt, Palladium usw. eine andere in Fig. 4 skizzierte Anordnung gewählt.

Hier bedeutet *a* die nur im unteren Teil angedeutete Tiegelwand; die punktierte Linie gibt das Niveau des Schmelzgutes. Die Mitte des Tiegelbodens ist konisch durchbohrt und in ihn eingeschliffen ein Röhrchen aus hochfeuerfester Masse *b*, das am oberen Ende im Lichtbogen verschmolzen wurde. Zwei dünne Kapillaren aus demselben Stoff enthalten je einen Thermoelementschenkel; die Schweißstelle desselben liegt unbedeckt direkt unter der Kuppe von *b*. Die beiden Kapillaren c_1 und c_2 ragen aus dem Rohr *b* 10 bis 15 mm heraus.

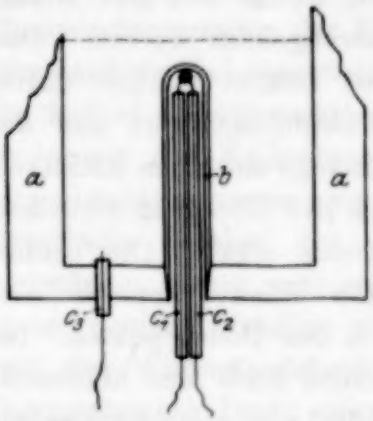


Fig. 4.

Die Genauigkeit dieser Anordnung ist naturgemäß etwas geringer, da leichter ein Temperaturabfall zwischen dem Innern von *b* und seiner äußeren Umgebung wegen der einseitig vergrößerten Strahlungsoberfläche auftritt, doch trat dieser Fehler von der Größenordnung 0,1° gegenüber dem allgemeinen Fehler bei höheren Temperaturen nicht in die Erscheinung.

Die Einrichtung erforderte nun auch eine gesonderte Emissionsstromzuführung für den Tiegel, da die oben erwähnte Rückleitung durch die Thermoelemente selber infolge der teilweisen Isolierung durch das Rohr *b* gegen das Schmelzgut nicht mehr möglich war. Zu diesem Zweck wurde eine weitere kurze Kapillare c_3 im Tiegelboden angebracht, durch die ein 0,2 mm starker Molybdändraht dicht eingeführt war. Er wurde mit dem unteren Teil der Heizstromzuführung verbunden, an dem dann der negative Pol der Anodenbatterie lag [s. 4 d)].

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß bei stärkeren Emissionsströmen die Rückleitung durch die Thermoelementschenkel unter Umständen zu recht erheblichen Fehlern führt, trotzdem für eine möglichst symmetrische Verteilung des Rückleitungsstromes auf beide Thermoelementschenkel weitgehend Sorge getragen wurde. Deshalb wurde auch bei der ersterwähnten Anordnung später die getrennte Rückleitung angebracht.

Eine weitere Schwierigkeit bildete die Konstruktion der kalten Lötstelle. Da sehr viele Messungen mit verschiedenen Öfen und verschiedenen Kathodenmaterialien geplant waren, für jede Neubeschickung aber ein völlig neuer Tiegel erforderlich war, so konnten die Thermoelemente nicht durch die Glaswand hindurchgeschmolzen werden, weil das jedesmal den Verlust des kostbaren Elementmaterials bedingt hätte und außerdem an dem sehr unhandlichen Glasstück eine neue Einschmelzung notwendig gemacht hätte. Um die Thermoelemente immer wieder bis auf das im Regulus befindliche (umschmolzene) Stück benutzen zu können, wurde die kalte Lötstelle in den Rezipienten in unmittelbare Nähe des Ofens verlegt. Die in Fig. 1 im Durchschnitt gezeichneten Elektroden *th* sind die beiden Thermoelementschenkel. Sie bestehen aus zwei genau gleichen nahtlosen Stahlrohren desselben Materialstücks, die außen stark vernickelt sind. Das untere Ende dieser Rohre ist offen und trägt einen Schlauchansatz. Die Einführung in das Vakuum erfolgt genau wie bei den Stromzuführungen für den Ofen mit kleinen Quecksilberschliffen *k*. Unmittelbar unter diesen Schliffen führt seitlich ein zweites Rohr in das erstgenannte, das in seinem Innern bis dicht an dessen oberes Ende führt. Dieses obere Ende des Außenrohres ist mit einem hart aufgelöteten Kupferstück *s* verschlossen, das als Klemmschraube ausgebildet ist. Diese Schraube nimmt je einen Schenkel des Thermoelementes auf und es war dafür Sorge getragen, daß der Kühlwasserstrom im Innern der beiden Elektroden die untere Fläche der Kupferklemme dauernd bespült. Da die Dicke der Trennungsschicht zwischen Platindraht und Kühlwasser, d. h. des „Bodens" der Klemme, nur 0.2 mm war, so konnte ohne Fehler die Temperatur des Kühlwassers als die der kalten Lötstelle angenommen werden. Da ferner bei der Messung die auftretenden Thermoströme nie größer als 10^{-6} Amp. waren, so kamen etwaige durch die Übergangswiderstände an der Klemme bedingte Spannungsabfälle für die Messung nicht in Betracht. Am unteren Ende der Elektroden waren ebenfalls Klemmen aus dem gleichen Material angebracht, welche zum Anschluß an die Meßanordnung dienten.

e) Die Anode. Ebenso wichtig wie die befriedigende Erfüllung der Bedingungen für den Ofen und die Temperaturmessung war die Konstruktion einer Auffangevorrichtung für die emittierten Elektronen, welche eine sichere Trennung der Emission des Schmelzgutes von der des Ofenmaterials erreichte. Eine mindestens ebenso wichtige Bedingung, die bei zahlreichen glühelektrischen Untersuchungen offenbar außer acht gelassen, jedenfalls meines Wissens noch nicht genügend betont worden

ist, besteht darin, daß die Anode keine höheren Temperaturen als etwa 300° erreichen darf, sobald es sich um quantitative Bestimmungen der glühelektrischen Konstanten handelt. Es ist bekannt und wurde bei diesen Untersuchungen immer wieder bestätigt, daß trotz besten Reinigungs- und Entgasungsprozessen die Emission positiver Ionen schon meßbar bei etwa 500° C bei Metallen wie Cu und Ag einsetzt. Bei der üblichen Schaltung zur Messung der Elektronenemission werden sich daher diese Ströme genau so wie negative Elektrizitätsabgabe der Kathode äußern und daher die Messungen fälschen — unter Umständen um Zehnerpotenzen (s. unten). Für den vorliegenden Fall erwies sich die Verwendung einer wassergekühlten Anode als unvermeidlich, weil der Abstand zwischen Anode und Kathode auf 1 bis 1,5 mm verringert werden mußte, um mit der zur Verfügung stehenden Maximalspannung von 500 Volt in allen vorkommenden Fällen die Sättigungsspannung zu überschreiten. Da aber aus den früher erwähnten Gesichtspunkten heraus der Tiegel nur zur Hälfte mit dem Schmelzgut gefüllt sein durfte, so folgte daraus, daß die Anode mit wenigen Millimetern Abstand tief in den hocherhitzten Tiegel hineinragen mußte.

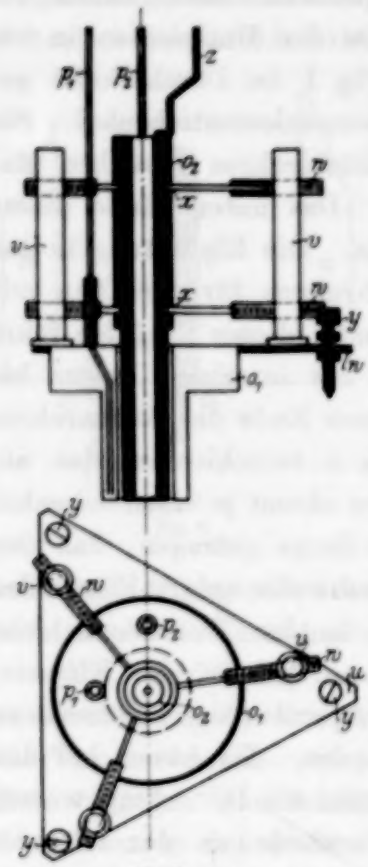


Fig. 5.

Um die Trennung der Emissionen zu ermöglichen, wurden zwei Anoden benutzt, derart, daß die äußere, welche den unbedeckten Ofenwänden gegenüberstand, einen Hohlzylinder bildete, in dem koaxial und isoliert die eigentliche Meßelektrode hindurchgeführt war, die sich am unteren Teil völlig mit der Schutzelektrode verglich (Fig. 5). Wenn beide Elektroden auf die gleiche Spannung gebracht wurden, so war das elektrische Feld bei dem Abstand von der Kathodenoberfläche von 1,5 bis 2 mm nahezu völlig homogen, so daß man annehmen konnte, daß die Bahnen der emittierten Elektronen von der Metalloberfläche aus parallel zueinander auf der Anode mündeten, daß also die Zahl der von der Meßanode aufgefangenen Elektronen genau dem ihr gegenüberstehenden Oberflächenteil der Kathode entsprachen. Die Erfüllung dieser Bedingung ist ja im Verein mit einer genauen Temperaturmessung Voraussetzung

zur Bestimmung der Basiskonstanten des Richardsonschen Gesetzes. Da die Außenelektrode in der Hauptsache der Strahlung ausgesetzt war, so wurde sie allein gekühlt, was auf folgende Weise erreicht wurde.

Der in Fig. 5 gezeichnete rotationssymmetrische Anodenkörper bestand aus Elektrolytkupfer und war hohl, die Wände hatten eine Stärke von 0,15 bis 2 mm. Er war aus zwei Teilen hergestellt, die durch Silber miteinander verlötet waren. Durch die obere Fläche führten die beiden Kühlleitungen p_1 und p_2 hindurch. Um aber die leichte Justierbarkeit des Anodenkörpers im Ofen zu ermöglichen, mußte er gewisse Freiheitsgrade besitzen; die Kühlleitung mußte also federn. Es wurde daher nahtloses Kupferrohr genommen, dessen innerer Durchmesser 1 mm betrug und das eine Wandstärke von 0,15 mm besaß. Das Zuführungsrohr p_1 wurde bis auf den Boden des Hohlraumes geführt, während das andere an der oberen Fläche mündete. Um die Bewegungsmöglichkeit zu erhöhen, wurden beide Rohre zu der in Fig. 1 (p) gezeichneten Form spiralfederähnlich gebogen und durch die Wand des Mittelstücks C und den Kühlmantel hindurchgeführt und hochvakuumdicht verlötet. Infolge der großen Reibung in diesen dünnen Rohren und dem starken Bedarf an Kühlwasser, mußte es unter dem Druck von 1 bis 2 Atm. in die Anode gepreßt werden, was mit Hilfe eines Autoklaven und komprimierter Kohlensäure geschah. Da außerdem die engen Zuführungen leicht von Sedimenten des Leitungswassers verstopft wurden, gelangte destilliertes, mehrfach filtriertes Wasser zur Anwendung.

Eine weitere Schwierigkeit bestand in der Isolation der beiden Anodenteile gegeneinander. Da die zu messenden Ströme bei Metallen wie Silber, Gold und Kupfer immer gerade an der Grenze der Meßmöglichkeit lagen, so mußten Kriechströme auf das peinlichste vermieden werden. So einfach aber eine solche Isolierung unter normalen Umständen ist, so schwierig ist es, sie an eine Stelle zu legen, die bei der Messung den ziemlich dichten Dämpfen des geschmolzenen Metalls ausgesetzt ist, das sich an allen Teilen des Rezipienteninnern kondensiert und somit jede Isolation illusorisch macht. Da nun in dieser Anordnung die freie Weglänge der Gasmoleküle die Dimensionen des Ofens und damit auch des Entladungsraumes um das Vielfache überschritt und ferner ein sehr großer Temperaturgradient in der Entladungsbahn herrschte, so wurde angenommen, daß die verdampfenden Metallmoleküle sich ziemlich geradlinig im Entladungsraum bewegen. Somit ist aber eine Schattenwirkung durch gewisse Teile des Anodenkörpers möglich, d. h. die geschilderte Schwierigkeit ist zu umgehen, sobald die Isolation

in den „Schatten" der Metalldämpfe verlegt wird. Das wurde durch die in Fig. 5 dargestellte Anordnung erreicht. Der Anodenkörper wurde oben in einer 1,5 mm starken dreieckigen Metallplatte u gefaßt. In diese Metallplatte waren drei Säulen v eingeschraubt, welche je zwei Schrauben w aufnehmen konnten. Diese Schrauben waren zum Teil längs angebohrt und hielten je einen 1,5 mm starken Stab aus durchsichtigem Quarz. Die innere Anode hatte die beiden Nuten x, in welche die Quarzstäbe paßten, so daß mit Hilfe der sechs Schrauben einerseits eine genaue Justierung der Innenanode in der äußeren möglich war, andererseits eine Isolierung, welche von dem Metallkondensat nicht beeinflußt wurde, sobald die nicht gefaßte Länge der Quarzstäbe wesentlich größer war als der Zwischenraum zwischen beiden Anoden. Der Widerstand dieser Vorrichtung war nach stundenlangem Betrieb immer noch größer als 10^{13} Ohm. Fig. 6 gibt eine Ansicht der auf einen Spiegel gelegten Anode, auf welcher auch die der Kathodenoberfläche zugewandte Seite zu erkennen ist.

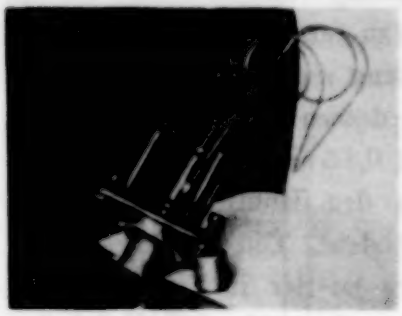


Fig. 6.

Die erwähnte dreieckige Platte u diente außerdem noch zur Justierung der Anode im Tiegel. Die elastische Befestigung des Ofens an den Quarzträgern machte es unmöglich, bei einer Neubeschickung des Ofens oder dessen völliger Auswechselung, diesen wieder in genau dieselbe räumliche Lage im Mittelteil c zu bringen, die er vorher einnahm. Infolgedessen mußte man die Stellung des Anodenkörpers der jeweiligen des Ofens anpassen können, damit die Anode im Ofen stets koaxial mit gleichmäßigem Abstand von der Kathodenoberfläche um den Ofenwänden justiert war. Außerdem mußte auch der gesamte Anodenkörper gut gegen die Kathode isoliert sein (unabhängig von der gegenseitigen Isolierung der beiden Anodenteile). Erschwerend kam hinzu, daß eine Justierung der Anode, sobald diese im Metallkonus C eingelötet war, nicht mehr vorgenommen werden konnte, so daß besondere Vorrichtungen angebracht werden mußten, um beim Wechseln des Ofens nicht auch die Anode aus C herauslöten zu müssen.

Diese Vorrichtung bestand im folgenden: An jedem der drei Quarzträger q des Ofens (Fig. 2) war — wie Fig. 7 zeigt — zwischen den Schellen zur Befestigung des Ofens jeweils noch eine dritte angebracht, welche die Säule w trug. Diese besaß ein zentrales Muttern-

gewinde für die Schraube x, womit die geschlitzte Platte y in jedem Winkel zu q justierbar fixiert werden konnte. Der Schlitz von q diente zur Aufnahme von der Schraube z, welche in ihrer Stellung im Schlitz durch zwei Muttern festgehalten werden konnte und an ihrem oberen Ende einen Hohlkonus erhielt.

In diesen Hohlkonus (der entsprechend der Zahl der Quarzträger q dreimal vorhanden war) paßte das konische Ende der Trägerschrauben des Anodenkörpers (y in Fig. 5), so daß infolge des Federdruckes der Anodenkühlleitungen die Anode beim Einsetzen des Unterteiles in dem Mittelteil unverrückbar in die Haltevorrichtungen gepreßt wurde und somit eine jeweils bestimmte Lage der Anode zum Ofen gewährleistet wurde. Um nun die Justierung außerhalb des Metallkonusses vornehmen zu können, wurde ein massiver Anodenkörper angefertigt, der in seinen Umrissen und der Lage seiner Justierungsschrauben (y in Fig. 5) genau mit dem eigentlichen übereinstimmte. Es konnte also nach einmaliger Justierung der Trägerschrauben y der Anode auf die des Justierkörpers die Einstellung unabhängig vom Metallkonus vorgenommen werden, sobald ein Ofenwechsel stattfand. Es genügte jetzt die Einstellung der Lage der Hohlkonen z in Fig. 7 durch Drehen von y um w, Verschieben von z in y und ebenso durch Änderung des Abstandes des Hohlkonusses in z gegen y, da diese Einrichtung alle Freiheitsgrade ermöglichte. War auf diese Weise der Probekörper justiert, so bestand die Gewißheit, daß nach der Montage des Unterteils auch die eigentliche Anode genau koaxial mit dem gewünschten Abstand im Tiegel ruhte.

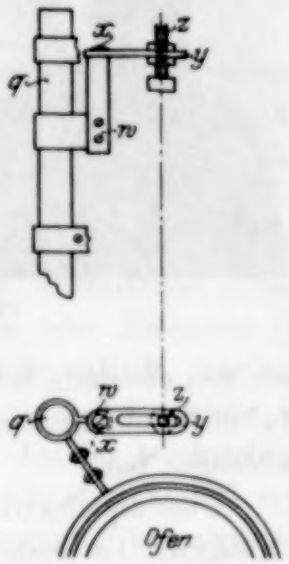


Fig. 7.

Die Photographie (Fig. 8) zeigt diese Einrichtung gut sichtbar in dem Zustand, daß der Ofen im Unterteil montiert, die Anode aber noch nicht aufgesetzt ist.

Die Stromzuleitungen zur Außenanode o_1 in Fig. 5 bildeten die Kühlleitungen p_1 und p_2, so daß das ganze Mittelteil des Rezipienten auf dem Potential der Anode war und alle von der im Tiegel befindlichen Anode etwa nicht gefaßten Elektronen und Ionen — vornehmlich die Emission der glühenden Außenwand des Ofens — abgeleitet werden konnten. Die isolierte Stromzuführung für die Innenanode erfolgte durch die schon erwähnte Zuleitung o_1 im Oberteil B (Fig. 1) des Rezipienten.

Die Kombination zweier verschieden starker Federn für die Zuleitung auf der Innenseite von *B* wurde deshalb gewählt, weil der Oberteil nur von unten zugänglich war und daher beim Zusammensetzen von *C* und *A* die Verbindung durch Herausziehen der federnden Zuleitung und Einhaken in die Anodenzuführung *z* (Fig. 5) hergestellt werden mußte.

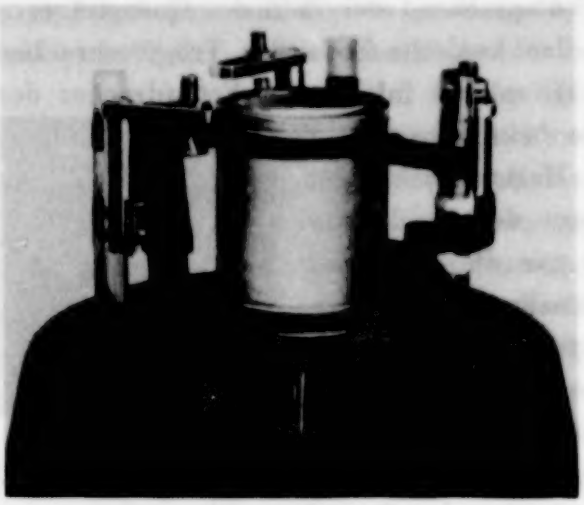


Fig. 8.

Dieser Teil *z* der Anode war auf dem Innenteil aufgeschraubt und trug oben eine Öse, in welche das Ende der Spiralfeder paßte. Wurden dann die Schliffteile ineinandergeschoben, so zogen sich die Federn zusammen und es blieb der Kontakt bestehen, ohne daß die Gefahr bestand, daß eine unerwünschte Berührung mit den ebenfalls in *C* hineinragenden Anodenkühlleitungen zustande kam, da die Kontaktvorrichtung in der Mitte zwischen den beiden Rohrschlangen lag.

Über die elektrische Anordnung der Kühlleitungen ist noch folgendes zu sagen. Es bestanden im ganzen drei Kühlleitungskreise: Die des Kühlmantels am Mittelteil, die der Außenanode und die Kühlung der Lötstellen der Thermoelemente. Da der Verbrauch an Wasser bei der erstgenannten am größten war, so wurde hier zur Speisung die Wasserleitung gewählt, so daß das Potential dieses Teils auf Null festgelegt war. Damit war auch die Spannung der äußeren gekühlten Anode bestimmt, so daß dieser Kühlkreis nicht gesondert isoliert werden brauchte. Dagegen waren die Thermoelemente auf einer verhältnismäßig hohen Spannung, und es mußte daher auch für den Kühlwasserkreis, d. h. für das Vorrats- und Ablaufgefäß besondere Isoliervorrichtungen angebracht werden. Außerdem war im Abflußrohr dieses Kreises ein Thermometer so angebracht, daß seine Kugel völlig von dem Kühlwasser nach dem Verlassen der Elektroden umspült war. Um außerdem die Möglichkeit einer Temperaturdifferenz zwischen beiden Thermoelementelektroden zu vermeiden, waren die Wasserzu- und -ableitungen parallel geschaltet. Genau genommen, bildet diese Anordnung einen elektrischen Nebenschluß

zum Thermoelement und damit eine Fehlerquelle. Da aber der innere Widerstand des Meßkreises bei den starkdrähtigen Elementen klein ist gegenüber dem Widerstand des Wasserkreises, so würde dieser Fehler erst in Erscheinung treten, wenn die Messung auf weniger als 10^{-2}° Genauigkeit ausgedehnt werden sollte. Für diesen Fall müßte dann für jede Thermoelektrode ein gesonderter Kühlkreis Anwendung finden, der gegen den anderen isoliert ist und die Thermoelektroden müßten ähnlich wie die beiden anderen Stromzuführungen durch Glasrohre vom äußeren Kühlwasser getrennt sein.

3. Die Evakuierungs- und Entgasungsmethode.

Zur Evakuierung des Schmelzofens wurden zwei völlig getrennte Vakuumapparaturen nebeneinander benutzt. Es hatte sich nämlich als Fehlerquelle herausgestellt, daß die zahlreichen Verunreinigungen, welche bei der Herstellung der Tiegel und seiner Montierung im Rezipienten trotz peinlichster Sauberkeit entstehen, beim erstmaligen Erhitzen verdampfen und zerstäuben, ebenso, daß das erstmalig schmelzende Metall sorgfältig entgast werden muß, bis beim Schmelzen oder Erstarren (je nach der Natur des Materials) keinerlei Sprudeln mehr auftritt, was mit dem Umherschleudern feinster Metallteilchen verbunden ist, welche in der Meßapparatur die Isolationen gefährden würden. Da der beschriebene Rezipient kein Anheizen auf höhere Temperaturen als etwa 150° C verträgt, so konnten in der Meßapparatur niedergeschlagene Kohlenwasserstoffdämpfe später nicht mehr entfernt werden.

Es wurde deshalb eine Glashaube angefertigt, welche unten in einen Hohlschliff auslief, der ebenso gut auch auf den Schliff des Unterteiles *C* paßte wie das Metallstück *A* und bei dem erstmaligen Entgasen und dem Einschmelzen der Metalle in dem Tiegel als Abschluß benutzt wurde. Diese konnte durch eine einstufige Gaedesche Metallpumpe evakuiert werden; der Druck wurde mit einem Differential-Mc Leod-Manometer gemessen, das noch $5 \cdot 10^{-5}$ mm abzulesen gestattete. Die Saugleitung hatte eine lichte Weite von 30 mm.

Nachdem in dieser Einrichtung der Rezipient mit seinem Inhalt sorgfältig entgast worden war und das Material im zusammengeschmolzenen Zustand die richtige Höhe im Tiegel erhalten hatte, wurde wieder Luft eingelassen und sogleich das Unterteil in den Metallteil *A* überführt, der nach Justierung der Anode und Verbindung mit dem Oberteil *B* sogleich in der eigentlichen Meßapparatur evakuiert wurde.

Es sei hier eingeschoben, auf welche Weise der Ofen vor der Evakuierung beschickt wurde. Da das zu untersuchende Material meist in Drahtform von etwa 3 mm Durchmesser vorlag, so konnte das Niveau des zusammengeschmolzenen Materials im Ofen von vornherein nur durch Auswiegen des zu füllenden Teils mit Quecksilber bestimmt werden. Durch Einsetzen der spezifischen Gewichte war dann die Masse des erforderlichen Metalls zu ermitteln. Da aber die Drahtform das Füllmaterial zu sperrig machte, so war es meist erforderlich, in mehreren Raten zu schmelzen, was sich auch wegen des Sprudelns als günstig erwies. Überhaupt erforderte die völlige Entgasung des Materials ein 10- bis 20faches Schmelzen und Kristallisieren unter unten noch eingehender zu besprechenden Erwärmungs- und Abkühlungsbedingungen. Am günstigsten stellten sich die Verhältnisse der Gasabgabe, wenn die Kristallisation so eingeleitet wurde, das der Ofeninhalt zu einem Einkristall erstarrte. Wurden diese Bedingungen innegehalten, so zeigten sich auch nach vielstündiger Versuchsdauer während der Messung niemals die Erscheinungen plötzlicher Gasabgabe, die Seiligers Messungen so störend beeinflußten [1]).

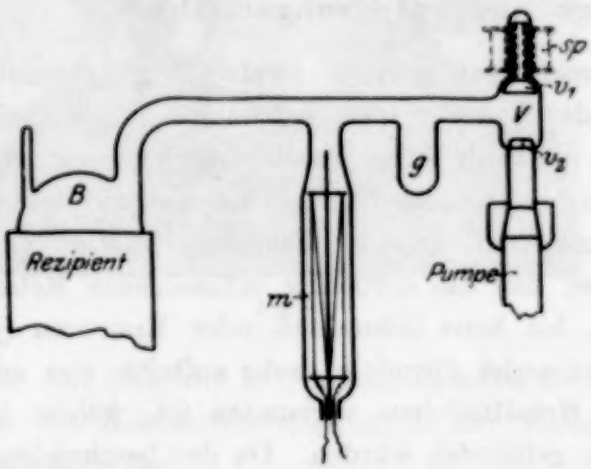


Fig. 9.

Die Evakuierungseinrichtungen an der Meßapparatur besaßen wesentlich zahlreichere Kautelen: Die an den Oberteil *B* des Rezipienten angeschmolzene Vakuumleitung von 40 mm Durchmesser (Fig. 9) führte in möglichst kurzem und geradem Wege über das Manometer *m*, die Gasfalle *g* und das Ventil *V* zur Hochvakuumseite einer zweistufigen Quecksilberdampfpumpe aus Glas. [Hochleistungsmodell der Firma „Date“] [2]).

Die einzige trennbare Stelle an der Leitung war die Schliffverbindung mit der Pumpe, die mit Quecksilber gedichtet war. Es wurde dabei die Erfahrung gemacht, daß diese Art der Dichtung für solche Arbeiten der von Gaede vorgeschlagenen und vielfach angewendeten

[1]) S. Seiliger, l. c. S. 14.

[2]) A. Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums, 2. Aufl., S. 94. Braunschweig 1926.

Dichtung mit Gummifett am äußeren Rande der Schliffe vorzuziehen ist. Sie hat zwar solange keine Nachteile, als die Pumpen arbeiten, werden diese aber z. B. über Nacht stillgelegt, so gelangen auf dem Wege der Diffusion allmählich doch ganz beträchtliche Mengen von Kohlenwasserstoffen in das Innere, die sehr schwierig meist nur durch Ausheizen zu entfernen sind. Allein durch Ausfrieren sind die an den Wänden niedergeschlagenen Schichten nicht sicher zu entfernen im Gegensatz zu Quecksilberdämpfen.

Zu diesem Zwecke war zwischen Pumpe und Manometer ein Glassack g angeblasen, der von der Form der allgemein üblichen Gasfallen dadurch abwich, daß er kein Innenrohr besaß und dadurch keine Steigerung des Strömungswiderstandes in der Saugleitung verursacht.

Eine Verringerung der Absorptionsfähigkeit tritt deswegen nicht ein, weil unter den molekularen Strömungsbedingungen dieser kleinen Drucke die Strömung dem Abfall der Partial- und nicht dem der Totaldrucke folgt. Der durch die Kühlung mit flüssiger Luft bedingte kleine Quecksilberdampfdruck in g läßt daher in außerordentlich kurzer Zeit wegen der Weite der Leitungen die kondensierbaren Dämpfe zusammenströmen.

Da nun zur völligen Entgasung der zahlreichen nicht heizbaren Metallteile im Rezipienten eine Zeit von mehreren Tagen erforderlich war, um die notwendigen kleinen Drucke zu erreichen und dauernd halten zu können, mußte verhindert werden, daß nach dem Abstellen der Quecksilberdampfpumpen der Vorvakuumdruck in das Hauptvakuum zurückschlug. Zu diesem Zwecke war das elektrisch steuerbare Ventil V zwischen Pumpe und Saugleitung geschaltet. Aus Fig. 9 ist ersichtlich, daß ein senkrecht beweglicher Ventilkörper v_1, in den ein Eisenstück eingeschmolzen ist, durch das Feld einer äußeren Spule sp freischwebend gehalten werden kann, wenn das Ventil geöffnet werden soll. Wird die Spule abgeschaltet, so sinkt der Körper herab, so daß seine untere kelchförmige Öffnung über den konischen Glasfortsatz v_2 am Boden des Ventilraumes greift. Ein kleiner kreisringförmiger Raum um v_2 ist mit ein wenig Quecksilber gefüllt, so daß der Abschluß vakuumdicht über Druckdifferenzen von etwa 2 mm ist, also den hier geforderten Abschlußbedingungen genügt. Man hatte also die Möglichkeit, nach Erreichung des Höchstvakuums im Rezipienten die Pumpen gegen ihn abzuschließen und so zu ermöglichen, in der Gasfalle auch die letzten Reste der Hg-Dämpfe der Rezipientendichtungen zu kondensieren, ohne durch die nachströmenden Dämpfe seitens der Pumpe nur zu einem Totaldruck von Hg zu kommen, der über dem der Temperatur der flüssigen Luft lag —

eine Erscheinung, die fortlaufend mit dem Manometer *m* registriert werden konnte.

[Die Druckmessung ist im Zusammenhang mit den übrigen Meßmethoden unter 4. f) beschrieben.]

4. Die Meßmethoden zur Aufnahme der glühelektrischen Schmelzdiagramme.

a) Die Temperaturregulierung. Eine Untersuchung, welche wie die vorliegende es sich zur Aufgabe macht, die Änderungen der glühelektrischen Emission bei Veränderungen des Elektrodenmaterials zu messen, muß ebenso wie in apparatueller Hinsicht auch in ihren Meßmethoden von den bisher für diesen Zweck üblichen abweichen, um die auftretenden Vorgänge in der Messung lückenlos zu erfassen. Während es sonst üblich ist, die Kathode durch Stromwärme auf eine bestimmte, während der Messung konstant gehaltene Temperatur zu bringen und dann den Sättigungsstromwert am Galvanometer abzulesen, mußte hier ein Schmelzdiagramm, d. h. dynamisch, gemessen werden. Die große Wärmekapazität der Kathode erlaubte es nämlich nicht, die Temperatur während einer Messung völlig konstant zu halten, weil der der betreffenden Heizstromstärke entsprechende Grenzwert der Temperatur außerordentlich langsam erreicht wird. Da aber gleichzeitig die Temperatur abgelesen werden mußte, die zu jedem Stromwert gehört und vor allem Schmelz- und Umwandlungspunkte während ihres ganzen Ablaufes studiert werden sollten, so mußten beide Werte dauernd registriert werden. Außerdem mußte dafür gesorgt werden, daß die Temperaturzu- bzw. -abnahme während der Registrierung in gleichen Zeiten genau gleich groß waren und schließlich mußte dafür gesorgt werden, daß immer dann die Messung vollzogen wurde, wenn kein Feld seitens des Heizstromes im Ofen vorhanden war.

Die Aufnahme glühelektrischer Schmelzdiagramme, d. h. die fortlaufende Bestimmung der Abhängigkeit des Sättigungsstromes als Funktion der Temperatur und die gleichzeitige Aufnahme des Stromes und der Temperatur als Funktion der Zeit stellten als Hauptbedingung, daß der Temperaturanstieg außerordentlich langsam vor sich ging, und daß er in weiten Grenzen reguliert werden konnte, damit kein zu messender Vorgang schneller ablief als die Eigenschwingungsdauer der Galvanometer es erlaubte. Es sei hier vorweg genommen, daß die Kleinheit des zu messenden Effektes es oft erforderte, daß die Galvanometer nicht im aperiodischen Zustand benutzt werden konnten. Um nun der letzten

Bedingung zu genügen, war die Wärmekapazität des Vakuumofens zu klein, so daß es erforderlich war, eine Vorrichtung anzubringen, welche einer regulierbaren zusätzlichen Wärmekapazität entsprach. Dies wurde auf folgende Weise bewerkstelligt:

Die zu den Messungen benutzte Ofentype wurde in der Schaltung in Fig. 10 probeweise erhitzt und es wurde ein Diagramm (Fig. 11) gezeichnet, in welchem die Ofentemperatur T als inverse Funktion des vorgeschalteten Widerstandes W aufgetragen wurde. Die Messung erstreckte sich über den ganzen bei den Messungen in Betracht kommenden Temperaturbereich. Bei einer bestimmten Spannung des Generators E ergab sich dann eine Charakteristik, von der in Fig. 11 gezeichneten

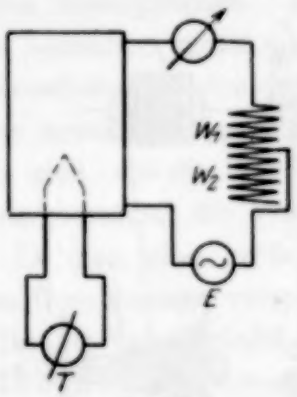


Fig. 10.

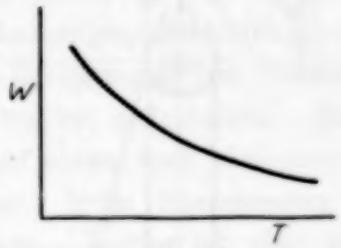


Fig. 11.

Form, d. h. bei hohen Vorschaltwiderständen war die Temperatur klein, um mit verringertem Widerstand immer rascher zuzunehmen. Diese Kurve wurde nun vergrößert, als Schablone geschnitten und hiernach auf der Drehbank ein Holzkörper angefertigt, dessen Rotationsachse die Abszisse in Fig. 11 war. Es entstand somit ein angenähertes einschaliges Hyperboloid, das auf seinem Mantel ein Gewinde von ungefähr 5 mm Ganghöhe gleicher Steigung erhielt (Fig. 12). Dieser Körper k wurde auf eine Achse a gesetzt, die seiner Rotationsachse entsprach und leicht drehbar gelagert. Die Achse erhielt ihren Antrieb durch einen schnellaufenden Elektromotor, der mit der Welle elastisch über einer Übersetzung von 1 : 5000 gekuppelt war. Auf diese Weise wurde erreicht, daß der Holzkörper sich $^1/_2$- bis 5 mal in der Minute drehte; der Holzkörper selbst diente als Winde für einen 3 mm starken Konstantandraht, welcher über einen Flaschenzug f mit vier Rollenpaaren lief. Die letzte Rolle r des oberen Teiles des Flaschenzuges war aus massivem Kupfer, während die übrigen aus isolierendem Material bestanden. Die untere Hälfte des Flaschenzuges war mit einem Bleigewicht b von etwa

$1^1/_2$ Zentnern beschwert. Das eine Ende des Konstantandrahtes e_1 war an der Holzwalze, das andere e_2 an der ersten Rolle des oberen Flaschenzuges befestigt. Diese Einrichtung bildete zusammen mit zwei normalen, parallel geschalteten Regulierwiderständen den Vorschaltwiderstand des Vakuumofens. Nach Inbetriebsetzung des (umsteuerbaren) Motors drehte dieser die Walze k, so daß der Konstantandraht langsam aufgewickelt wurde. Dementsprechend wurde das stromdurchflossene Ende des Drahtes (von e_2 bis zur Rolle r) um den Betrag $d \cdot \pi$ verkürzt, wo d den jeweiligen Durchmesser des Körpers an der Stelle bedeutet, an welcher der Draht gerade aufgewickelt wird. Da aber d entsprechend

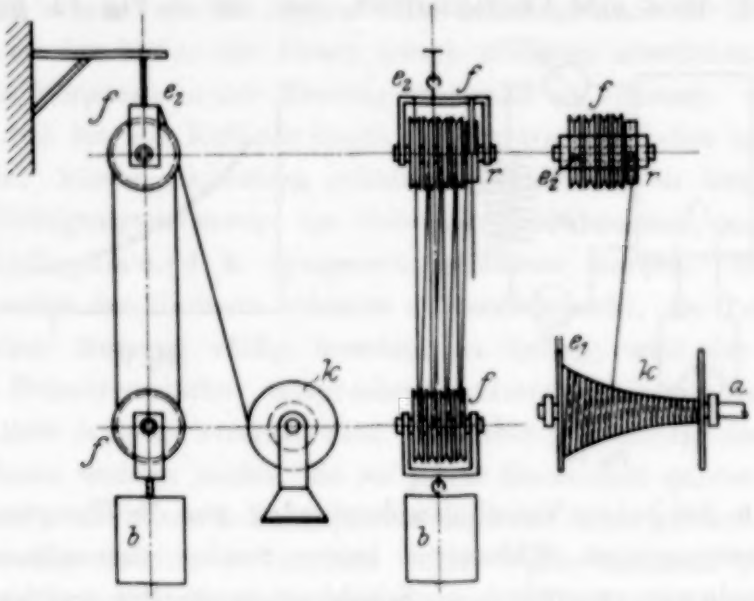


Fig. 12.

der Krümmung der Walze sich immer in demselben Maße verringert, wie weniger Vorschaltwiderstand erforderlich ist, um den gleichen Temperaturanstieg zu erzielen (unter Voraussetzung konstanter Spannung), so nimmt bei konstanter Umlaufsgeschwindigkeit des Motors die Ofentemperatur in gleichen Zeiten um gleiche Beträge zu. Da man andererseits aber die Umlaufsgeschwindigkeit des Motors in weiten Grenzen regulieren kann, so ist es auf diese Weise möglich, praktisch beliebig langsam gewisse Temperaturintervalle zu durchschreiten. Die Verwendung des Flaschenzuges mit Gewichten erfolgte aus dem Grunde, weil es sich bei den Vorversuchen ergab, daß der Konstantandraht durch den Strom derart erhitzt wurde, daß die Walze sprang bzw. verkohlte und daher ihre Form änderte und nur eine begrenzte Lebensdauer hatte. Durch die geschilderte Vorrichtung wurde erreicht, daß der Draht erst

im abgekühlten Zustand auf die Walze kam. Selbstverständlich konnte ebenso im ansteigenden wie im absteigenden Sinne das Temperaturintervall durchlaufen werden, sobald die Stromrichtung durch Anker und Feld am Motor vertauscht wurden.

Da nun durch Alterung der Öfen und kleine Verschiedenheiten bei der Herstellung die einmal festgestellte Charakteristik stets kleinen Abweichungen unterlag, so war bei der ursprünglichen Messung der Kurve der Vorschaltwiderstand in einen permanenten und einen veränderlichen W_1 und W_2 zerlegt worden. Da nun später die Form von W_1 festgelegt war, so hatte man durch Regulierung von W_2 und Änderung der Spannung es weitgehend in der Hand, die erwähnten kleinen Abweichungen auszugleichen. Eine Verbesserung des Apparates würde es sicherlich bedeuten, wenn man statt des massiven Drahtes ein Seil von dünnen Konstantandrähten des gleichen Leitungsquerschnittes verwendete, da — wie erwähnt — sehr erhebliche Belastungen am Flaschenzug erforderlich sind, um die Starrheit des Drahtes aufzuheben. Ein solches Seil würde gestatten, die Vorrichtung auf einen weit kleineren Raum zu bringen, da man eine größere Rollenzahl beim Flaschenzug mit weit kleinerem Durchmesser verwenden könnte. Leider ist aber ein solches Seil im Handel nicht erhältlich.

b) Die Registriervorrichtung zur Bestimmung von J als Funktion der Temperatur. Die erforderliche Registrierung genau koordinierter Werte von Emissionsströmen und Temperatur wurde mit dem im folgenden beschriebenen Registrierapparat nach Saladin ausgeführt, der für den vorliegenden Zweck hinsichtlich der Empfindlichkeit der Galvanometer etwas abgeändert worden war.

Fig. 13 zeigt schematisch die Draufsicht auf den Apparat. G_1 und G_2 sind zwei Spiegelgalvanometer, die auf derselben Grundplatte montiert, in Juliusscher Aufhängung angebracht waren. Durch die Tuben K_1 und K_2 sind die beiden Galvanometer miteinander verbunden; ihre Spiegel Sp_1 und Sp_2 sind im rechten Winkel zueinander geneigt. G_1 ist ein Instrument mit sehr hoher Spannungsempfindlichkeit, G_2 mit höchster Stromempfindlichkeit, da G_1 zur Messung der Emissionsströme, G_2 als Nullinstrument im Kompensationskreis der Thermoelemente diente. Mit dem Galvanometer G_2 war lichtdicht, aber mechanisch frei die starre Kamera C verbunden, welche bei M eine Mattscheibe oder Kassette vom Format 13×18 cm trug. Starr an der optischen Bank S_2, welche auch die Kamera hielt, war die Laterne L_1 mit der Einfadenlampe N und der Blende D verbunden. Von ihr ging der Lichtstrahl durch die Schutz-

blende B, die Linse L_4 in den Tubus T_1 mit der Blende b, wurde am Spiegel Sp_1 rechtwinklig reflektiert und trat durch das Umkehrprisma P, um im Spiegel Sp_2 ebenfalls rechtwinklig in die Kamera hinein reflektiert zu werden. Die Linse L_3 bildete die Blende D auf der Mattscheibe ab. Es war durch diese Einrichtung erreicht, daß die Bewegung der beiden Galvanometerspiegel unabhängig voneinander auf der Mattscheibe abgebildet werden konnte, und zwar bedingte eine Drehung von Sp_1 um seine Vertikalachse infolge des Prismas P eine Bewegung des Licht-

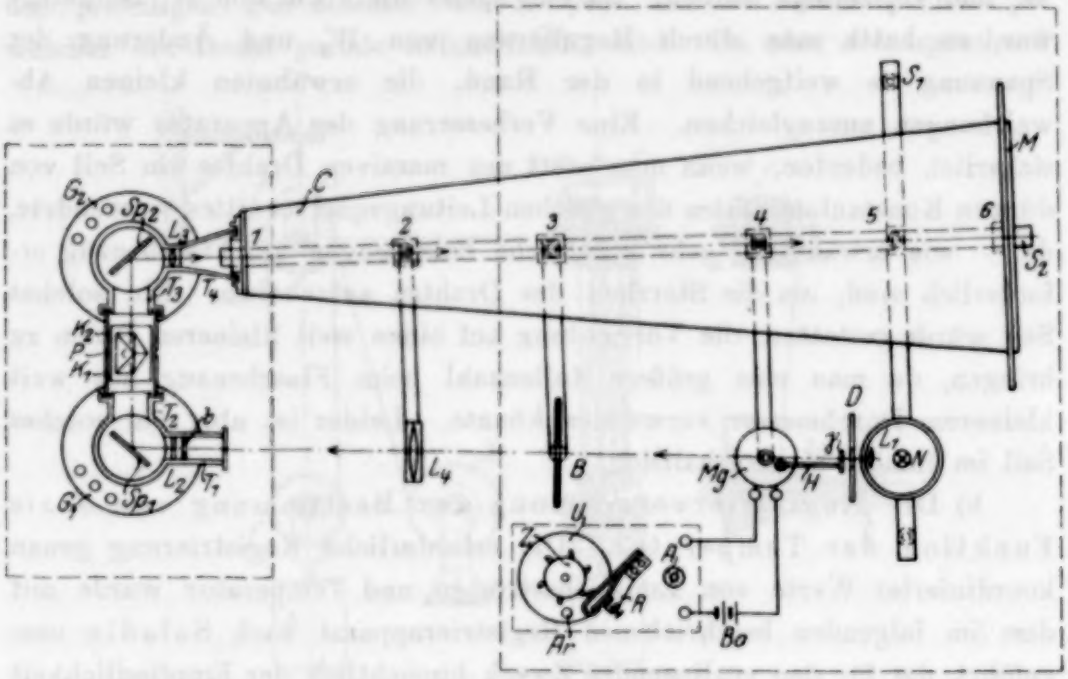


Fig. 13.

punkts auf der Mattscheibe in vertikaler Richtung, d. h. senkrecht zur Ebene der Fig. 13, während die Bewegung von Sp_2 den Lichtpunkt in horizontaler Richtung bei M verschob.

Es wurde also die Emissionskurve als Funktion der Temperatur direkt auf der Platte aufgeschrieben, so daß die Temperatur die Ordinate, die Emission die Abszisse bildete.

Außerdem war es wünschenswert, um die Genauigkeit der Angaben zu verfolgen, daß Zeitmarken auf der Platte mit eingetragen wurden. Hierzu diente ein Präzisionsuhrwerk U, das mit Hilfe des Zahnrades Z den Kontakt R so steuerte, daß R z. B. alle 3 Minuten für genau eine Minute geschlossen wurde. R war in einen Stromkreis gelegt, in dem sich der Magnet Mg befand, welcher eine Gelbscheibe γ in den Strahlengang des Registrierapparates einschaltete, sobald R geschlossen wurde.

Die Gelbscheibe γ verursachte eine Schwächung des Kurvenzuges auf der Platte, gab aber gleichzeitig die Möglichkeit, den Verlauf desselben noch zu erkennen. Man konnte daher nach vollendeter Messung feststellen, wie groß das Zeitintervall war, während dessen ein bestimmter Vorgang (z. B. ein Haltepunkt) sich abgespielt hatte.

Durch die Benutzung dieser Einrichtung war es also möglich, den Emissionsverlauf im Gegensatz zu den bisherigen Messungen kontinuierlich zusammen mit den jeweils dazu gehörigen Temperaturen zu messen.

Als Plattenmaterial kamen zur Vermeidung von Solarisationserscheinungen bei längeren Aufenthalten des Lichtpunkts an einer bestimmten Stelle nur lichthoffreie Fabrikate in Betracht, die außerdem hochempfindlich sein mußten, um auch bei größeren Geschwindigkeiten des Lichtzeigers noch Spuren zu hinterlassen.

c) Die Registriervorrichtung zur Bestimmung von J und T als Funktion der Zeit. Wie sich aber während des Laufes der Untersuchungen herausstellte, genügt nicht allein die beschriebene Registrierung von $J = f(T)$, da der Schmelz- bzw. Kristallisationsprozeß zwar keine Temperaturänderung (wenigstens im Idealfall) hervorruft, bevor der Akt nicht völlig abgelaufen ist, wohl aber die Elektronenaustrittsverhältnisse im Verlauf des Vorgangs (also bei Temperaturkonstanz) beeinflußt werden können. Diese Beeinflussung hängt von den Schmelzvorgängen an der Oberfläche ab, und es ist daher wichtig, zu wissen, in welchem Stadium des Schmelz- bzw. Kristallisationsaktes die typischen Änderungen des Sättigungsstromes auftreten. Das ist mit der bisherigen Registriermethode nicht festzustellen, sondern erfordert eine Einrichtung zur Registrierung des gleichzeitigen Verlaufs von J und T und vom Druck p, um eventuelle spontane Gasabgaben feststellen zu können und ihre Beziehungen zu Unregelmäßigkeiten der Emission anzugeben. Hierzu kommt noch die Notwendigkeit einer Zeitmarkierung, damit periodische Fehler der Antriebsvorrichtung eliminiert werden können. Es sei hierbei betont, daß diese Einrichtung durchaus nicht die früher beschriebene entbehrlich macht, weil die Saladineinrichtung zwangläufig $J = f(T)$ angibt, also den Ablauf des Schmelzprozesses auf einen Punkt konzentriert, also alle dort auftretenden Emissionserscheinungen als Gerade aufzeichnet und so dem gleichzeitigen Verlauf den isothermen gegenüberstellt. Auch rein experimentell hatte die Kombination der beiden Meßmethoden den Vorzug, Emissionsgalvanometer verschiedener Empfindlichkeit verwenden zu können und so mit der erforderlichen Genauigkeit über das Temperaturintervall fortlaufend, d. h. anschließend, messen zu können, weil

die Emissionsströme kurz nach dem Schmelzen meist um Zehnerpotenzen von denen unterhalb des Schmelzpunktes verschieden waren.

Die Anordnung der Registriereinrichtung war bedeutend einfacher als die vorher beschriebene. Sie ist in Fig. 17 skizziert. In einem lichtdicht verschlossenen Kasten war horizontal drehbar eine Walze gelagert, welche auf ihrer Peripherie zur Aufnahme des Registrierpapiers eingerichtet war. Eine Zylinderlinse brachte in der üblichen Weise die Lichtzeiger der Galvanometer auf den Registrierstreifen, der eine Breite von 120 mm und eine Länge von 450 mm hatte. Die Zeitregistrierung erfolgte mit einem Uhrwerk, das in den Strahlengang eines gesonderten Lichtzeigers eine Blende einschob und die Belichtung des Streifens durch ihn in bestimmten zeitlichen Intervallen ermöglichte, z. B. alle 15 sec

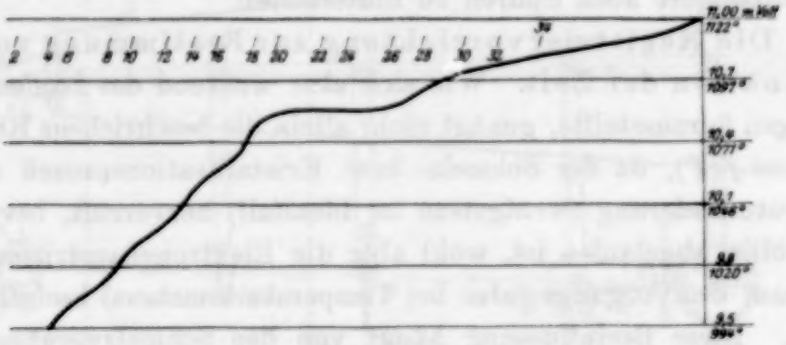


Fig. 14.

für 0,1 sec und alle 60 sec für $^1/_2$ sec. Die durchschnittliche Geschwindigkeit des Streifens war 0,13 mm/sec. Der Antrieb der Walze erfolgte durch ein Uhrwerk, dessen Regulierung mittels einer rasch rotierenden Aluminiumscheibe im Felde eines regulierbaren Magnets erfolgte.

Über die Schaltung der Galvanometer ist unten (4e) berichtet.

Fig. 14 zeigt die Kopie eines Registrierstreifens, auf welchem neben den Zeitmarken der zeitliche Verlauf der Temperatur während eines Schmelzvorganges von Elektrolytkupfer zu ersehen ist. Die Marken geben hier seitliche Abstände von je zwei Minuten an. Sehr deutlich ist hier ein periodischer Fehler des Abtriebsuhrwerks zu erkennen, welcher der Temperaturkurve periodische Ungleichheiten des zeitlichen Anstiegs überlagert. Aus diesem Diagramm ist ferner ersichtlich, wie langsam und gleichmäßig mit Hilfe der beschriebenen Temperaturregulierung bei der kleinen Wärmekapazität des Ofens der Temperaturanstieg vor und hinter dem Haltepunkt (Schmelzpunkt bei 1084° C) erfolgte.

d) Der Unterbrecher. Eine sehr wichtige Bedingung für die Zuverlässigkeit der unternommenen Emissionsmessungen ist die völlige

Feldfreiheit der Kathode. Denn ebenso wie der Spannungsabfall längs des Kathodendrahtes bei der üblichen Meßmethode durch experimentelle Mittel oder durch Rechnung eliminiert werden muß, ist es in dem vorliegenden Fall von ganz besonderer Wichtigkeit, wenn die Emissionsmessungen unbeeinflußt von den Einwirkungen der Wechselfelder des Ofenheizstromes vor sich gehen. Wegen der Unübersichtlichkeit der Verhältnisse, besonders der auftretenden Wirbelströme im Metall, mußte der Versuch einer rechnerischen Eliminierung von vornherein aufgegeben werden. Es war also die Konstruktion eines Unterbrechers notwendig, welcher den Stromkreis der beiden Anoden (2 e) jedesmal dann schloß, wenn der Heizstromkreis geöffnet war. Es hätte sich hierbei nur um die Nachbildung der von Schottky früher angegebenen Kontaktvorrichtung gehandelt, wenn es sich nicht auch als notwendig erwiesen hätte, ebenso den Stromkreis der Thermoelementschenkel bei geschlossenen Ofenstrom zu unterbrechen, weil offenbar durch induktive Erhitzung und das Auftreten der Wirbelpotentiale im Schmelzgut die gemessenen Temperaturwerte sich abhängig von der Heizstromstärke bei gleicher Kathodentemperatur zeigten.

Man war daher vor die schwierige Aufgabe gestellt, einen Unterbrecher zu bauen, der einerseits hochfrequente Heizströme bis zu 12 Amp. etwa 1200 mal in der Minute unterbrechen sollte, andererseits zwei Stromkreise steuern sollte, von denen einer Spannungsdifferenzen von mehreren Hundert Volt besaß, wobei Stromstärken bis zu 10^{-10} Amp. messend verfolgt werden mußten, während im anderen Spannungen von nur 10^{-6} Volt auftraten. Der eine Stromkreis erforderte also ausgezeichnete Isolation, der andere weitgehende Freiheit von Thermokräften. Fig. 15 zeigt eine Skizze, Fig. 16 die Ansicht des Apparates.

Den Antrieb für den Unterbrecher bildete ein 0,3 PS-Nebenschlußmotor M mit vertikaler Achse W, die in Kugellagern lief. Auf das freie Ende der Achse war eine Trommel T aus Hartgummi aufgepaßt, welche über 170° ihres Umfanges eine versenkte Bronzelamelle trug (a). Auf ihrer oberen Fläche war ein zylindrischer Metallfortsatz A aufgeschraubt, der leitend mit der Metallamelle a verbunden war. Am Motorkörper selber war ein Bürstenhalter B angebracht, der zwei Kupfergewebebürsten (b_1 und b_2) trug, eine für A und eine für T. Bei Rotation des Motors wurde daher der Strom abwechselnd geöffnet und geschlossen. Dieser Stromkreis diente zur Steuerung des Ofenstroms. Zur Vermeidung von starker Funkenbildung war parallel zu den Bürsten ein Kondensator von etwa 2 μF geschaltet. Um die Betriebsbedingungen für die Unter-

brechung der anderen Stromkreise zu erfüllen, war es unmöglich, die Kontakte an rotierenden Teilen anzubringen, da der geforderte kleine Widerstand, die gute Isolation und vor allem die Thermokraftfreiheit unvereinbar miteinander waren. Zu diesem Zwecke war am Motorkörper

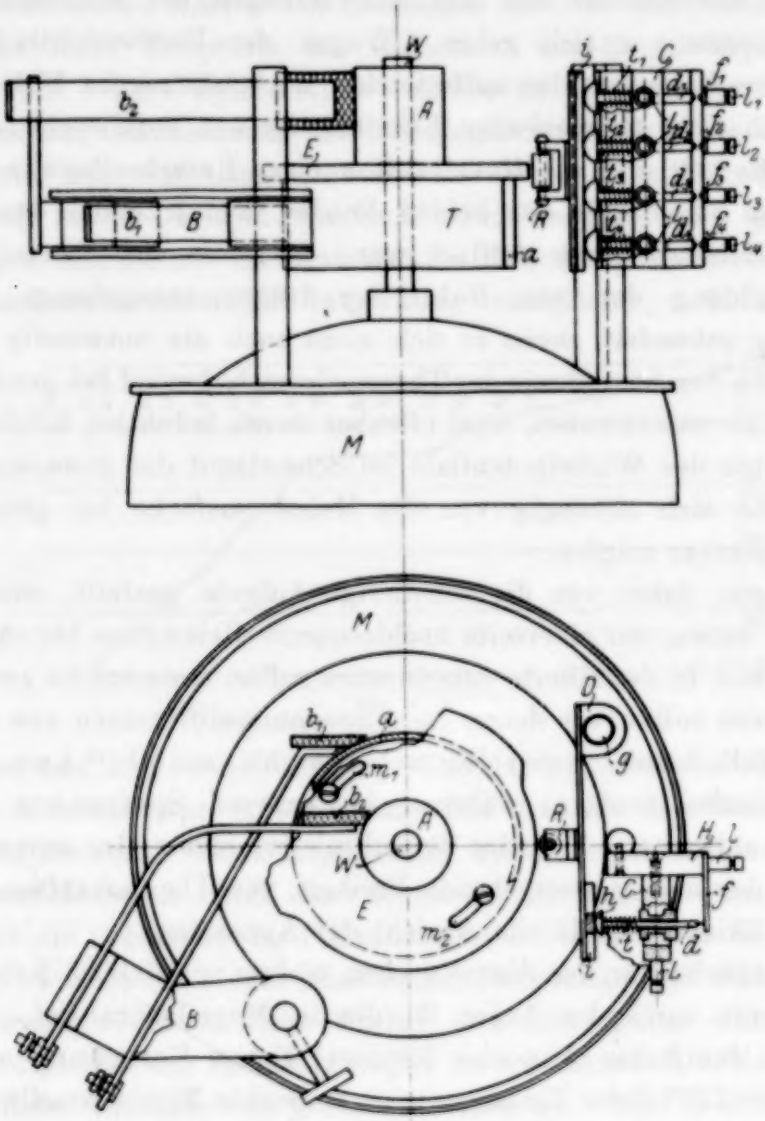


Fig. 15.

ein Hartgummihalter *H* angebracht, dessen Teil *C* vier Durchbohrungen trug, durch welche die Kontaktstössel (d_1, d_2, d_3, d_4) paßten. Diese Stössel waren aus Metall und endeten unten in einer Halbkugel *h*, oben in einem Platinstift. Das Teil *e* von *H* trug vier starke Bronzefedern (f_1, f_2, f_3, f_4), die in je einer Klemmschraube mündeten und vorne — gegenüber den Stösselenden — Platinkontakte trugen. Die halbkugeligen

Enden der Stössel wurden durch Spiralfedern (t) gegen die Hartgummiplatte i des Armes gepreßt. D war um den Zapfen g drehbar und trug an der den Stösseln abgewandten Fläche eine leicht bewegliche Fiberrolle R. Diese Rolle wurde durch die vier Federn der Stössel gegen die Exzenterscheibe E gepreßt, welche relativ zur Trommel T durch zwei Führungen m_1 und m_2 justierbar auf dieser befestigt war. Durch Rotation der Trommel wurden die Stössel auf- und abwärts bewegt und schlossen die vier Stromkreise gleichzeitig durch Berührung der Metallzungen f_1 bis f_4. Die Zuleitung zu den Stösseln erfolgte durch angelötete Kupferlitzen und die vier Klemmschrauben L.

Um bei den verwandten hohen Tourenzahlen keine Vibrationen zu erhalten, war der Exzenter durch ein Gegengewicht ausgeglichen, außerdem dafür Sorge getragen, daß die Betriebsfrequenz der Stössel außerhalb

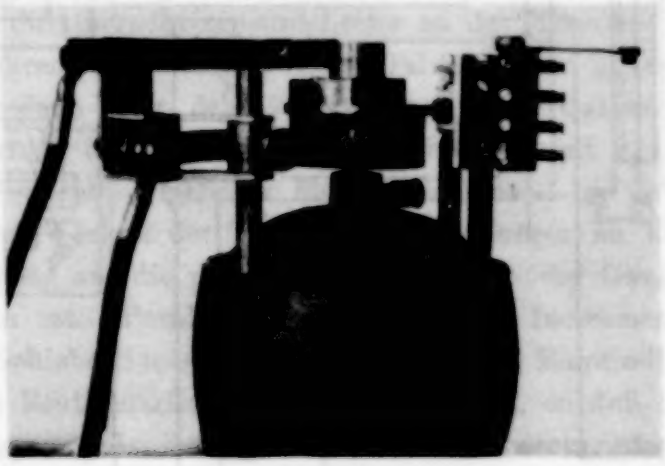


Fig. 16.

der Eigenfrequenz der Zungen f lag. Da die Kontakte in dieser Anordnung keinerlei Reibung ausgesetzt waren, so konnten auch nach stundenlangem Betrieb keinerlei Thermokräfte festgestellt werden. Da es sich aber zeigte, daß die Isolation nicht immer ausreichend für den Kreis der Meßanode war, so wurde dieser Kontakt an allen Stellen in Bernstein gelagert, d. h. die Durchführung des Stössels bei C in Bernstein ausgebuchst, die beiden Klemmen auf Bernsteinstücke gesetzt und das Widerlager auf i an dieser Stelle aus demselben Material angefertigt (in Fig. 15 der unterste Kontakt). Schließlich wurden auch die Leitungen im Meßanodenkreis an allen Stellen in Bernstein gehaltert (punktiert gezeichnet).

e) Die Schaltung. Das Schaltungsschema der bisher beschriebenen Apparatur einschließlich der bei (4f) zu beschreibenden Manometereinrichtung ist in Fig. 17 gezeichnet.

*

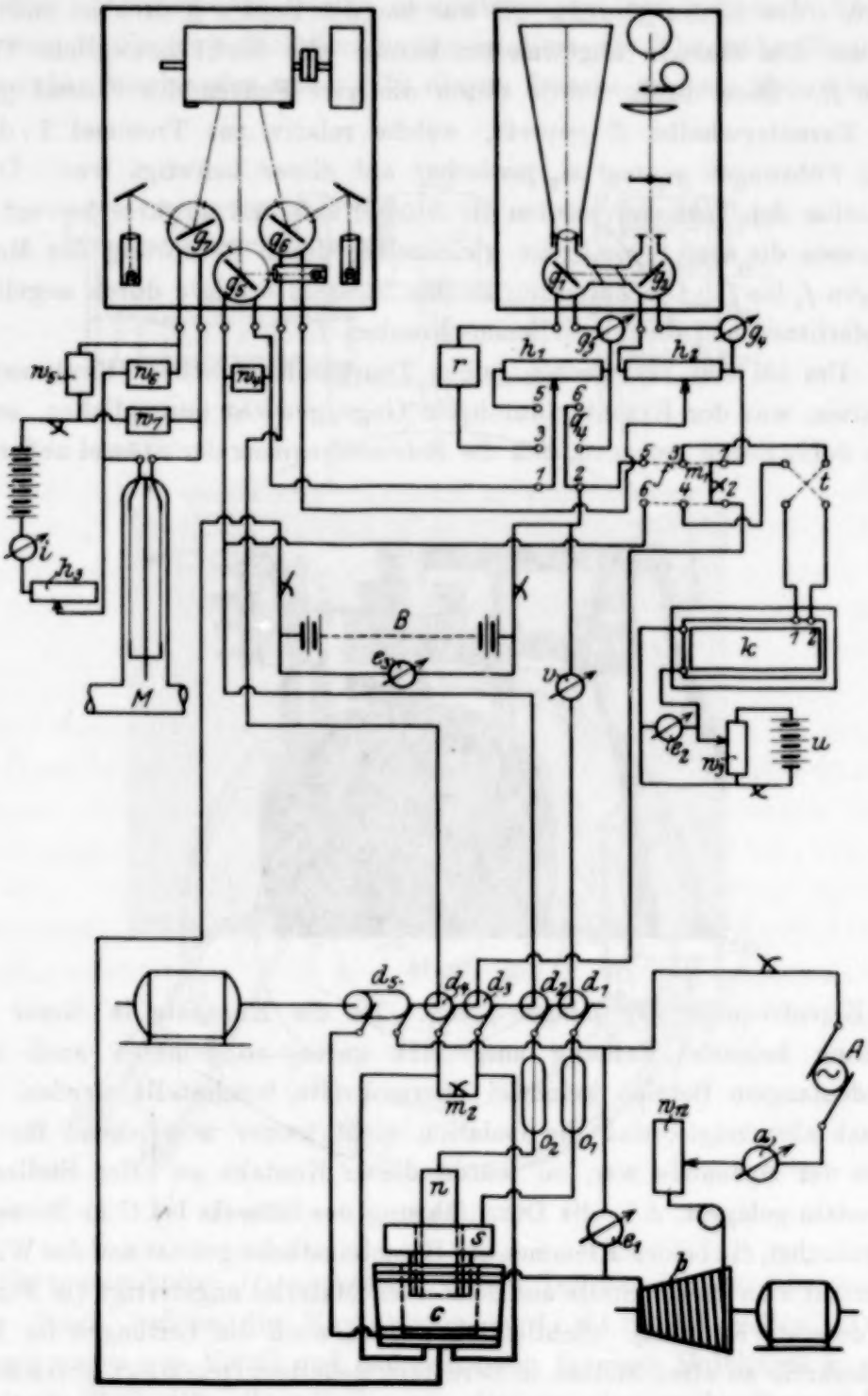

g_1
g_2
g_3
g_4
g_5
g_6
g_7
h_1
h_2
h_3
r
n_5
n_6
n_7
n_8
i
M
B
e_3
v
q_4
m_1
m_2
t
kc
e_2
n_3
u
d_5
d_4
d_3
d_2
d_1
o_2
o_1
n
s
c
e_1
n_4
a_1
A
b

Fig. 17.

Die Schaltung selbst zerfällt in vier verschiedene Stromkreise, die dementsprechend getrennt behandelt werden sollen.

1. Der Heizkreis besitzt als Stromquelle eine 7 kW-Hochfrequenz dynamo mit Fremderregung und elektromotorischem Antrieb, so daß eine Frequenzregulierung leicht möglich war. Von der Dynamo A läuft der Strom durch zwei parallel geschaltete Widerstände w_1 und w_2 zur Feinregulierung durch den automatischen Temperaturregler (siehe 4 a), b in die wassergekühlte Zuleitung zum Hochvakuumofen (2 c); bei d_5 liegt der rotierende Unterbrecher (4 c). Über dem Tiegel liegt ein Voltmeter e_1, im Stromkreis ein Hitzdrahtamperemeter a. Die Frequenzreguliervorrichtung ist nicht eingezeichnet.

2. Der Thermoelementkreis geht aus von den Thermoelementschenkeln im Boden des Tiegels c, bei d_3 und d_4 werden beide Leiter an den Platinkontakten des rotierenden Unterbrechers periodisch unterbrochen. Von dort mündet der eine Leiter an der Klemme 2 der 6poligen Wippe f, während der andere zum Galvanometer g_6 des Registrierapparats und dann über den Widerstand h_2 zum Galvanometer g_2 der Saladineinrichtung läuft. Hintereinandergeschaltet mit g_2 ist ein anderes Galvanometer ungefähr gleicher Empfindlichkeit — g_4 —, welches den Zweck hat, den Verlauf der Thermokräfte verfolgen zu können, da bei der Registrierung auf die photographische Platte der Gang von g_2 nicht zu überwachen ist. Parallel zu diesen beiden Instrumenten liegt der hochohmige Schiebewiderstand h^2, welcher die Empfindlichkeit beider Galvanometer kontinuierlich zu ändern gestattet, so daß der Registrierbereich von g_2 jeweils dem gewünschten Temperaturintervall angepaßt werden konnte. Von hier aus besteht eine Verbindung zu der Klemme 1 der Wippe f. Zwischen den Klemmen 3 und 4 derselben liegt die Kompensationsspannung. Diese wird folgendermaßen hergestellt: Eine Akkumulatorenbatterie u hoher Kapazität (maximaler Entladestrom 15 Amp.) von 6 Volt wurde über einen Widerstand w_3 von etwa 6 Ohm als Potentiometer gelegt, so daß jede Spannung genau abgegriffen werden konnte. Mit dem Voltmeter e_2 konnte die Spannung (3 Volt) auf $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ Volt, d. h. auf 0,07 Proz genau eingestellt werden. Parallel zu e_2 lag der Präzisionsdekadenwiderstand k, welcher bei einem Gesamtwiderstand von 1000,00 Ohm bis zu 0,100 Ohm abzuzweigen erlaubte. Es konnte mithin die zwischen den Punkten k_1 und k_2 liegende Spannung von der Größenordnung 10^{-3} Volt auf 0,07 Proz. genau eingestellt werden. t ist ein Kommutator, der die Kompensationsspannung zu wenden gestattet. An der Wippe f können durch die Verbindung 3 bis 1

und 4 bis 2 die Spannungen gegeneinander gelegt werden, so daß die Galvanometer g_2, g_4 und g_6 Nullinstrumente werden. Der Schalter m_1 ermöglicht aber auch die direkte Verbindung von 1 und 2, so daß kleine Thermospannungen direkt gemessen werden können, während der Schalter m_2 das Thermoelement kurzzuschließen gestattet (s. u.). Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung hängt naturgemäß von der bei h_2 eingestellten Empfindlichkeit der Galvanometer ab. Da die maximale Empfindlichkeit etwa $5 \cdot 10^{-9}$ Volt pro Breite des Registrierstriches auf der Platte ist, so könnten theoretisch in dem Intervall von 200 bis 1000° C für das Pt–PtRh-Element 0,1° einwandfrei bestimmt werden. Wegen einer Reihe kleiner apparativer Unvollkommenheiten (z. B. unvollkommene Bestimmung der Temperatur der kalten Lötstellen, und vor allem Ungenauigkeit der Angaben der Elemente selber), erniedrigte sich die maximale Genauigkeit auf 0,1°. Bisher wurde aber diese Möglichkeit wegen des damit verbundenen kleinen Registrierbereichs nicht ausgenutzt. Um nach vollendeter Registrierung die Eichpunkte des Galvanometers g_2 auf die Platte und von g_6 auf den Registrierstreifen zu photographieren, wurde der Schalter m_2 geschlossen, so daß nun die Kompensationsspannung allein am Galvanometer lag. Hierauf wurde der Strom in t gewendet und mit verschiedenen Kompensationsspannungen geeicht, welche dementsprechend so klein gewählt werden mußten, daß der Ausschlag von g_2 nicht über den Bereich der Platte hinausging. Selbstverständlich waren die Ausschläge des Instruments auf der Platte nicht äquidistant, weil mit steigenden Stromstärken im Kompensationskreise die Größe der Empfindlichkeit abnimmt, doch gestattete bei genügender Zahl von Eichpunkten (8 bis 10) ihr geringer Abstand eine lineare Interpolation innerhalb zweier Punkte.

3. Der Emissionskreis zerfällt in zwei meßtechnisch völlig voneinander getrennte Kreise, den Stromkreis der Innenanode (2 e) und den der Außenanode. Die Innenanode n ist über die Sicherung o_2 (Wollastonfaden) mit dem Kontakt d_2 des rotierenden Unterbrechers verbunden und von dort über das Registriergalvanometer g_5 mit parallel geschaltetem Dämpfungswiderstand w_4 (10^5 Ohm) mit g_1, dem Emissionsstromgalvanometer des Saladinapparates. Im selben Stromkreis liegt das Spiegelgalvanometer g_3, das ähnlichen Zwecken wie g_4 dient. Von g_3 führt eine Leitung nach Klemme 4 der Wippe q und eine zu dem hochohmigen Schiebewiderstand h_1, dessen anderes Ende mit der Klemme 5 verbunden ist. Klemme 1 von q ist mit einem verschiebbaren Kontakt auf h_1 verbunden. Hierdurch wird erreicht, daß bei der Verbindung 3 bis 5 und

4 bis 6 vor den Galvanometern g_1 und g_3 der Widerstand so geschaltet liegt, daß bei verschiedener Empfindlichkeit die Dämpfung konstant bleibt, während bei der Verbindung 1 bis 3 und 4 bis 2 das Galvanometer mit seiner höchsten Empfindlichkeit ungedämpft schwingt.

Die weitere Leitung des Emissionsstroms geht von Klemme 2 bzw. 6 zum dem + -Pol einer Hochspannungsbatterie B von maximal 500 Volt Spannung und 70 mA Entladungsstrom. Die Spannung wurde ohne Potentiometer direkt über den Zellen abgegriffen und mit dem Präzisionsinstrument e_3 gemessen. An derselben Stelle der Batterie mündete die Emissionsstromleitung der Schutzanode (siehe unten). Die Rückleitung beider Ströme erfolgte von dem — -Pol der Batterie zu der Molybdänelektrode durch den Tiegelboden in das Schmelzgut.

Wesentlich einfacher war der Kreis der Außenanode s. Von ihr ging die Leitung über die Sicherung o_1 und den Unterbrecher d_1 zum Milliamperemeter v und von dort zum + -Pol der Batterie.

Die Leitungen von q_2 nach f_5 und von f_6 nach g_5 dienten folgendem Zweck: Es mußten nach erfolgter Registrierung Eichpunkte auf der Platte photographisch festgelegt werden um quantitativ die Ausschläge von g_1 verfolgen zu können. Zu diesem Zwecke mußte eine definierte Spannung direkt an das Galvanometer gelegt werden können. Hierzu wurde die Kompensationsspannung der thermoelektrischen Seite herangezogen, welche durch Verbindung der erwähnten Leitungen an den Emissionskreis gebracht wurde. Da sämtliche im Stromkreis liegenden Widerstände genau bekannt waren, konnte eine Umrechnung auf die Stromwerte vorgenommen werden.

Im Kreise der Meßanode war zur Isolation (Aufhängung der Leitungen, Isolation der Instrumente gegen Erde usw.) ausschließlich Bernstein benutzt.

Der vierte Stromkreis diente der Vakuummessung im Rezipienten und ist im folgenden Abschnitt gesondert beschrieben.

f) Die Druckbestimmung. Großer Wert mußte auf die fortlaufende Bestimmung der Totaldrucke im Rezipienten während des Ablaufs der Messungen gelegt werden. Es scheiden mit dieser Forderung alle Manometer aus, die entweder nur singuläre Messungen (Mc Leod-Manometer) ermöglichen, oder auch nur die Summe der Partialdrucke der schwer kondensierbaren Dämpfe anzeigen.

Das einfachste Manometer, was auch im Hinblick auf die geforderte Empfindlichkeit diesen Bedingungen genügte, war das Widerstandsmano-

meter von Pirani[1]) in der von Hale[2]) verbesserten Form. Auch die Halesche Konstruktion konnte noch im Punkte der Wärmeisolierung in ihrer Empfindlichkeit gesteigert werden.

Das in Fig. 9 und 17 skizzierte Manometer M bestand aus einem 45 mm weiten Glasrohr, das mit nur ganz geringer Verjüngung an die Vakuumleitung angeschmolzen war. In der von Hale angegebenen dreiseitigen, kreuzweise gegeneinander versetzten Anordnung wurden 1,20 m Platiniridiumdraht von 0,012 mm Stärke aufgespannt. Da nun die gesetzmäßige Druckabhängigkeit der Angaben des Manometers zum großen Teil davon abhängt, wie gering die Wärmeableitungsverluste durch die Aufhängungsstellen gegenüber der Wärmeableitung durch die Gasreste sind, so wurde an kettengliederförmigen, zweifach voneinander wärmeisolierten Ösen der eigentliche Meßdraht gehaltert. Diese doppelte Halterung erfolgte durch Platindraht von 0,02 mm Stärke. Außen wurde das Manometer durch einen Wassermantel gekühlt und die Temperatur des Kühlwassers jeweils bestimmt.

Die Druckmessung erfolgte bei konstantem Strom und die Ermittlung des Widerstandes mittels einer Wheatstoneschen Präzisionsbrücke (durch die Widerstände w_5, w_6 und w_7 in Fig. 17), welche 1000 Ohm noch auf 0,05 Ohm genau zu messen gestattete. Als Nullinstrument diente das Spiegelgalvanometer g_7 am Registrierapparat. Der durch den hochohmigen Schiebewiderstand h_3 einregulierte Manometerstrom wurde an dem Präzisionsmilliamperemeter i auf 3 Proz. genau einreguliert. Der Meßstrom wurde bei den verwendeten Fadendimensionen auf 40 mA eingestellt, dem die optimale Temperatur im höchsten erreichten Vakuum von etwa 650° C entsprach, so daß man sich stets auf dem geradlinigen Teil der Widerstandscharakteristik des verwendeten Metalls befand. Während bei 760 mm der Gesamtwiderstand bei dieser Stromstärke 656 Ohm betrug, war er bei 3 mm auf 666 Ohm gestiegen, um im höchsten Vakuum den Wert von 1145 Ohm zu erreichen.

Durch folgende Überlegung läßt sich bei der Methode der Widerstandsmessung bei konstant gehaltenem Strom die Druckabhängigkeit berechnen:

Ist J der Heizstrom und r_t der Widerstand des Drahtes bei einer bestimmten Temperatur t, bei welcher der Druck p bestimmt werden soll, so ist die zugeführte Wärmeenergie L:

$$L = J^2 . r_t. \qquad (1)$$

[1]) M. v. Pirani, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 686, 1906.
[2]) C. F. Hale, Trans. Amer. Electrochem. Soc. **20**, 243, 1911.

Die vom Heizdraht abgeführte Energie setzt sich aus den Strahlungsverlusten, den Leitungsverlusten und dem Wärmeabtransport durch die aufprallenden Moleküle zusammen. Die erstgenannten Verluste sind durch die Messung im höchsten Vakuum bestimmbar, sobald man die Ableitungsverluste vernachlässigt, was die Konstruktion der Aufhängevorrichtung gestattet. Die Maximaltemperatur des Drahtes sei T. Bedeutet nun A eine Konstante, welche die Masse und die spezifische Wärme des Drahtes in diesem Temperaturintervall bedeutet, so sind die Verluste gegeben durch:

$$V = L = A \,.\, T + X, \tag{2}$$

wo X die Konvektionsverluste bedeutet. Nun sind diese Verluste proportional der Zahl z der in der Zeiteinheit auf der Drahtoberfläche reflektierten Moleküle, d. h.:

$$X = \delta \,.\, z = C \,.\, p \,.\, \sqrt{M \,.\, t_0}^{-1}. \tag{3}$$

Hier bedeutet C eine Konstante, welche die Wärmeabgabe der Drahtoberfläche an ein Molekül angibt und die Loschmidtsche Zahl enthält, p den Druck, M das Molekulargewicht und t_0 die Temperatur des Gases. Letztere ist nicht direkt zu bestimmen, kann aber wohl als das Mittel aus Wand- und Drahttemperatur angenommen werden: $t_0 = t/2$. Gleichung (3) in (2) eingesetzt und mit (1) kombiniert ergibt dann:

$$J^2 \cdot r_t = A \cdot T + C \cdot p \cdot \tfrac{1}{4} \cdot \sqrt{M \,.\, t}^{-1}. \tag{4}$$

Setzt man für T den Widerstand bei der Temperatur T, nämlich R, und erweitert dementsprechend A zu A' und löst nach p hin auf, so entsteht:

$$p = \frac{\tfrac{1}{4} \cdot \sqrt{M \cdot r_t} \cdot (J^2 \cdot r_t - A' \,.\, R)}{C'}. \tag{5}$$

Die Größe R wird durch Widerstandsmessung im höchsten Vakuum gemessen, zur Bestimmung der übrigen Größen ist noch eine Messung bei anderweitigem Druck (10^{-3} mm mit Mc Leod-Manometer) erforderlich.

Die Druckabhängigkeit des Widerstandes ist an Hand dieser Gleichung mit guter Annäherung an die wirklichen Verhältnisse durch Interpolation zwischen beiden Werten für R und r_t zu berechnen, für den Fall, daß der Eichdruck von 10^{-3} mm nicht wesentlich überschritten wird, die beiden Drahttemperaturen also nicht zu weit auseinander liegen, weil in Gleichung (5) die Temperaturabhängigkeit der durch Strahlung weggeführten Energie nicht berücksichtigt wurde. Aus diesem Grunde muß auch die mittlere Drahttemperatur so niedrig als möglich sein.

Die Angaben des Nullinstrumentes im Brückenkreis wurden auf der Registrierwalze zusammen mit den gleichzeitigen Werten der Temperatur

und der Emission gemessen und ergaben zuverlässige Aufschlüsse über die Vorgänge der Gasabsorptionen beim Schmelzen und Kristallisieren des Untersuchungsmaterials. Es zeigte sich, daß infolge der weiten Leitungen und des geringen Abstandes des Manometers vom Rezipienten kaum eine meßbare zeitliche Verschiebung zwischen dem Eintritt von Ionenströmen am Emissionsgalvanometer und der Angabe des erhöhten Gasdrucks am Manometer auftrat. Die Druckeichung auf dem Registrierstreifen erfolgte in derselben Weise wie die übrigen Eichungen, indem an Stelle des Manometers ein konstant bleibender Widerstand gleicher Größe gesetzt wurde, welcher erst abgeglichen und dann um je 1,000 Ohm über- und unterschritten wurde. Es entstanden so drei Marken auf dem Streifen, welche die jeweilige Empfindlichkeit von g_7 festlegten.

Die demnächst erscheinende Fortsetzung dieser Veröffentlichung wird sich mit der Schilderung der bisher erhaltenen Meßresultate befassen. Es sei aber schon jetzt der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft der verbindlichste Dank ausgesprochen dafür, daß sie Apparate und finanzielle Mittel zur Durchführung dieser Untersuchungen in weitem Maße zur Verfügung stellte.

Institut für angewandte Elektrizität der Universität Göttingen.

Quantenmechanische Deutung der Theorie von Weyl[1]).

Von **F. London** in Stuttgart.

(Eingegangen am 25. Februar 1927.)

Kap. I. Die Theorie von Weyl.
Kap. II. Die Undulationsmechanik von de Broglie und die Theorie von Weyl.
§ 1. Die Identität von ψ und Weyls Eichstrecke.
§ 2. Nichtintegrabilität schließt Eindeutigkeit nicht aus.
Kap. III. Quantenmechanische Umdeutung der Theorie von Weyl.

Kapitel I. Die Theorie von Weyl.

Die Idee einer „reinen Nahgeometrie", zuerst von Riemann konzipiert, hat bekanntlich kürzlich durch Weyl eine außerordentlich schöne und einfache Vervollständigung erfahren. Man kann den Riemannschen Raumbegriff betrachten als die Aufhebung des Vorurteils, daß die Krümmungsverhältnisse an einer Stelle des Raumes verbindlich sein müßten für die Krümmung an allen anderen. Um dieser Aussage Riemanns einen Sinn zu geben, war zunächst die Annahme notwendig, daß der Maßstab, welcher an jeder Stelle zur Bestimmung der Koeffizienten g_{ik} der metrischen Fundamentalform

$$ds^2 = g_{ik}\,dx^i\,dx^k$$

zur Anwendung gelangt, ein „starrer" Maßstab sei.

Demgegenüber macht Weyl mit Recht geltend, daß die Annahme eines solchen starren Maßstabes einer radikalen Nahgeometrie zuwider sei, daß nur die Verhältnisse der g_{ik} an einer Stelle, nicht ihre Absolutbeträge, sinngemäß festgelegt werden können, und dementsprechend setzt er für die Änderung dl eines Eichmaßstabes von der Länge l bei einer infinitesimalen Verschiebung dx^i an:

$$dl = l\,\varphi_i\,dx^i, \tag{1}$$

wobei die Proportionalitätsfaktoren φ_i Funktionen des Ortes sind, Charakteristika der Maßverhältnisse des Raumes — ähnlich den g_{ik}. Oder, wenn man (1) integriert:

$$l = l_0\,e^{\int \varphi_i\,dx^i} \tag{2}$$

---

[1]) Vorgetragen teilweise auf der Tagung des Gauvereins Württemberg der D. Phys. Ges. Stuttgart, am 18. Dezember 1926; vgl. auch einen vorläufigen zusammenfassenden Bericht in Naturwiss. **15**, 187, 1927.

($l_0 = l$ am Anfang der Verschiebung). Das Eichmaß ist im allgemeinen vom Wege abhängig (nicht integrabel), es sei denn, daß die Größen

$$f_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x^k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x^i} \tag{3}$$

verschwinden. Über diese Größen f_{ik} kann man laut ihrer Definition (3) die Identität aussprechen (die Dimensionenzahl der Mannigfaltigkeit sei 4):

$$\frac{\partial f_{ik}}{\partial x^l} + \frac{\partial f_{kl}}{\partial x^i} + \frac{\partial f_{li}}{\partial x^k} = 0 \quad i \neq k \neq l, \quad i,k,l = 1,2,3,4. \tag{4}$$

Die formale Übereinstimmung dieser vier Gleichungen mit dem einen System der Maxwellschen Gleichungen

$$\text{rot}\,\mathfrak{E} + \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} = 0,$$

$$\text{div}\,\mathfrak{H} = 0,$$

sowie einige weitere formale Analogien haben Weyl zu dem Schluß geführt, die φ_i seien bis auf einen konstanten Proportionalitätsfaktor zu identifizieren mit den Komponenten Φ_i des elektromagnetischen Viererpotentials, die f_{ik} entsprechend mit den elektromagnetischen Feldstärken $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$. In folgerichtiger Ergänzung der geometrischen Deutung der Gravitation durch die variablen Krümmungen des Riemannschen Raumes dachte sich Weyl den noch übrigbleibenden Teil physikalischer Wirkungen, das elektromagnetische Feld, ebenfalls als eine Eigenschaft der Maßverhältnisse des Raumes, charakterisiert durch die Variabilität des Eichmaßes. Es ist also zu schreiben:

$$l = l_0\, e^{\alpha \int \varphi_i\, dx_i} \quad (\alpha = \text{Proportionalitätsfaktor}). \tag{2a}$$

Man wird die ungeheure Kühnheit bewundern, mit welcher Weyl allein auf Grund dieser ganz formalen Zuordnung seine Lehre von der eichgeometrischen Deutung des Elektromagnetismus aufgespürt hat: In der Gravitationstheorie war es eine physikalische Tatsache, das Prinzip der Äquivalenz zwischen träger und schwerer Masse, welche Einstein zu seiner geometrischen Deutung anregte. In der Theorie der Elektrizität dagegen war eine solche Tatsache nicht bekannt: Es bestand keine Veranlassung, an einen universellen Einfluß des elektromagnetischen Feldes auf die sogenannten starren Maßstäbe (bzw. Uhren) zu denken. Ganz im Gegenteil, die Atomuhren z. B. repräsentieren Maßstäbe, deren Unabhängigkeit von der Vorgeschichte durch die Schärfe der Spektrallinien belegt ist, im Widerspruch zu dem nicht integrablen

Maße (2a), welches Weyl im magnetischen Felde annimmt. Es bedurfte wohl einer ungewöhnlich klaren metaphysischen Überzeugung, die Weyl solchen elementarsten Erfahrungen zum Trotz nicht von dem Gedanken abgehen ließ, daß die Natur von diesen schönen ihr gebotenen geometrischen Möglichkeiten Gebrauch machen müsse. Er hielt an seiner Auffassung fest und entzog die eben geschilderten Widersprüche der Diskussion durch eine etwas dunkle Umdeutung des Begriffs „realer Maßangabe", womit nun allerdings seiner Theorie ihr so prägnanter physikalischer Sinn genommen war und sie dadurch sehr an Überzeugungskraft verlor.

Auf diese abstrakte Ausgestaltung der Theorie brauche ich nicht einzugehen. Ich werde vielmehr zeigen, daß gerade der prägnanten ursprünglichen Fassung der Weylschen Theorie eine noch viel größere Spannkraft innewohnt, als ihr Urheber bereits wirksam gemacht hat, daß man nämlich in ihr nichts geringeres als einen folgerichtigen Weg zur Undulationsmechanik zu erblicken hat, unter deren Gesichtspunkten sie erst eine unmittelbar verständliche physikalische Bedeutung gewinnt.

Kapitel II. Die Undulationsmechanik von de Broglie und die Theorie von Weyl.

Als „Theorie von de Broglie" bezeichne ich jene noch unvollkommene Vorstufe der Undulationsmechanik, in welcher die Wellenfunktion der Bewegung eines Elektrons (auf welche wir uns hier beschränken)

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h} W(x_i)} \qquad i = 1, 2, 3, 4 \tag{5}$$

aus einer vollständigen Lösung W der Hamilton-Jacobischen partiellen Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\Phi_i\right)\left(\frac{\partial W}{\partial x_i} - \frac{e}{c}\Phi^i\right) = -m_0^2 c^2 \tag{6}$$

hervorgeht, wobei die Integrationskonstanten in bekannter Weise so zu bestimmen sind, daß ψ eine eindeutige Funktion des Raumes, d. h. W additivperiodisch wird, mit einem ganzzahligen Multiplum der Planckschen Konstanten als Periode.

Wenn man Ernst macht mit der radikalen Kontinuumsauffassung der Materie, mit der Auflösung des diskontinuierlich abgegrenzten Elektrons in eine stetig in Raum und Zeit veränderliche Feldgröße, wie es

durch diese de Broglie sche und konsequenter durch die später zu betrachtende Schrödingersche Theorie nahegelegt[1]) wird, so gelangt man in eine außerordentliche prinzipielle Schwierigkeit, wenn man untersucht, welchen Sinn man überhaupt metrischen Aussagen innerhalb des Undulationskontinuums beizulegen hat. Denn in diesem schwingenden und fluktuierenden unendlich ausgebreiteten Medium, welches an die Stelle des abgegrenzten Elektrons getreten ist, findet man keine unveränderlichen Diskontinuitäten, keine starren Körper, welche als reproduzierbare Maßstäbe die Festlegung einer Maßbestimmung gestatten könnten.

Ich vertrete durchaus nicht die Auffassung, daß, um von Geometrie im atomaren Gebiete zu reden, eine ausführbare Meßvorschrift angegeben werden müsse; von einer solchen kann ja auch in der Elektronentheorie nicht die Rede sein. Aber wenn man irgend einen definierten Sinn mit einer metrischen Angabe verbinden will, scheint mir, ist das mindeste, was man verlangen kann: die Angabe irgend eines realen Gegenstandes (als „Prototyp"), auf welchen die metrische Aussage bereits bezogen ist: Eines Elektronendurchmessers oder -abstands usw., wenngleich eine solche Aussage noch in einem sehr problematischen Zusammenhang zu einer ausführbaren Messung stehen mag.

Aber ein solcher realer Gegenstand ist in dem Undulationskontinuum nicht vorhanden. Der Satz der Identität ist in dem *πάντα ῥεῖ* entstehender und zerfließender Wellen nicht anzuwenden, kein Merkmal im Kontinuum festzuhalten, welches geeignet wäre, ein reproduzierbares Maß zu bilden. Die prinzipielle Lage, in die man hier versetzt ist, wäre völlig hoffnungslos, hätte nicht Weyl in seiner Verallgemeinerung des Riemannschen Raumbegriffs bereits einen Raumtypus geschaffen, in welchem gerade die Nichtreproduzierbarkeit der Eicheinheit als konsequentes Postulat einer radikalen Nahgeometrie vorgesehen ist. War bisher diese Theorie im Weltbild der diskontinuierlichen Elektronentheorie eine überflüssige Belastung, da man ja gerade in den Elektronen reproduzierbare Maßgrößen zu besitzen glaubte, so hat sich jetzt die Sachlage von Grund auf geändert. Man ist geradezu gezwungen, sich

[1]) Es sprechen bekanntlich wichtige Gründe dafür, auf welche vor allem von Born und seinen Mitarbeitern hingewiesen wurde, daß der ganze Undulationsformalismus statistisch umzudeuten ist. Insofern die Ladungsdichte als eine statistische Gewichtsfunktion umgedeutet wird, ist es unschwer einzusehen, daß dieselbe Unbestimmtheit hinsichtlich der Anwendbarkeit des Satzes der Identität, auf die wir hier hinweisen, sich hinüber übersetzt. Aber da jene Auffassung zunächst jede Interpretation in Raum und Zeit ablehnt, hat für sie die Beziehung zur Weylschen Raumlehre geringes Interesse.

auf den allgemeinen Weylschen Raumbegriff zurückzuziehen und zu versuchen, ihn auf das Schrödingersche Kontinuum anzuwenden. Da enthüllt sich nun ein einfacher Zusammenhang.

§ 1. Nehmen wir einmal an, wir besäßen bereits einen Maßstab l der sich nach der Weylschen Vorschrift (2a) verändert, und führen ihn im ψ-Felde herum. Und zwar werde er mit der Strömungsgeschwindigkeit der Materie, der Gruppenvierergeschwindigkeit

$$u^i = \frac{dx^i}{d\tau} = \frac{1}{m_0}\left(\frac{\partial W}{\partial x_i} - \frac{e}{c}\Phi^i\right) \tag{7}$$

geführt.

Ich behaupte, mit dieser naheliegenden Vorschrift über den Weg wird Weyls Skalar l numerisch identisch mit dem de Broglieschen Feldskalar ψ. Hierzu sind noch zwei Präzisierungen zu treffen:

In dem Weylschen Eichmaß war noch ein Faktor α unbestimmt gelassen; für diesen mache ich die Hypothese, er sei gleich $\frac{2\pi i e}{hc}$. Also

$$l = l_0 e^{\frac{2\pi i}{h}\int \frac{e}{c}\varphi_i dx^i}. \tag{2a}$$

Schließlich noch: ich benutze nicht genau das ψ aus Gleichung (5), sondern das mit dem Faktor $e^{\frac{2\pi i}{h} m_0 c^2 \tau}$ versehene fünfdimensionale ψ, wie es den Vorschlägen von Klein, Fock und Kudar entspricht, wobei unter τ die Eigenzeit[1]) zu verstehen ist. Es sei also jetzt

$$\psi = e^{\frac{2\pi i}{h}(W + m_0 c^2 \tau)} \tag{5a}$$

oder

$$= e^{\frac{2\pi i}{h}\left\{\int \frac{\partial W}{\partial x^i} dx^i + m_0 c^2 \tau\right\}}.$$

Diese Größe ψ ist zu vergleichen mit dem entlang der Strömung des Kontinuums geführten Weylschen Eichmaße (2a). Man erhält:

$$\frac{\psi}{l} = \frac{1}{l_0} e^{\frac{2\pi i}{h}\left\{\int\left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\varphi^i\right) dx^i + m_0 c^2 \tau\right\}},$$

hier sind die dx^i gemäß der durch (7) angegebenen Strömung zu führen:

$$= \frac{1}{l_0} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}\left\{\int\left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\varphi_i\right)\left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\varphi^i\right)\frac{d\tau}{m_0} + m_0 c^2 \tau\right\}}.$$

[1]) Diese Auffassung von τ, die auf Kudar, Ann. d. Phys. **81**, 632, 1926, zurückgeht, steht durchaus in Übereinstimmung mit der kürzlich diskutierten Deutung als Winkelkoordinate der Eigenrotationsbewegung des Elektrons (Naturwissenschaften **15**, 15, 1927). Denn dieser Drehwinkel ist als eine vom Elektron mitgeführte Uhr anzusehen. Er transformiert sich wie die Eigenzeit.

Infolge der Hamilton-Jacobischen Differentialgleichung (6) ist der Integrand $= -m_0 c^2$, man erhält:

$$\frac{\psi}{l} = \frac{1}{l_0} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h} \cdot \text{const}} = \text{const.} \tag{8}$$

Der physikalische Gegenstand ist gefunden, der sich so verhält wie das Weylsche Maß: die komplexe Amplitude der de Broglieschen Welle; sie also erfährt im elektromagnetischen Felde genau den Einfluß, welchen Weyl für sein Eichmaß postuliert hat und dem er — als ein leerlaufendes Glied der damaligen Physik — eine metaphysikalische Existenz zuweisen mußte. Sie also ist sozusagen das Prototyp des Weylschen Maßes. Und ähnlich wie es in der Gravitationstheorie in unserem Belieben steht, von abgelenkten Lichtstrahlen und Massen oder aber von ihrer geodätischen Bewegung in einem Riemannschen Raum zu reden, so gibt uns (8) die Möglichkeit, den de Broglieschen Schwingungsvorgang der Materie und seine Beeinflussung durch die elektrischen Potentiale geometrisch zu deuten durch einen homogen mit Materie ausgefüllten Weylschen Raum, dessen metrischer Zusammenhang jedoch nicht integrabel ist.

Bei fehlendem elektromagnetischen Felde soll nach (2a) das Eichmaß eine Konstante sein. Man müßte also auch einen konstanten Wert der de Broglieschen Wellenfunktion erhalten, wenn man sie mit der zugehörigen Strom-, d. h. Gruppengeschwindigkeit (v stets $< c$) verfolgt. Das scheint ein Widerspruch zu den grundlegendsten Ergebnissen de Broglies zu sein, nach welchen die Phasen seiner Wellen mit einer sehr viel größeren Phasengeschwindigkeit $\left(u = \frac{c^2}{v}\right)$ fortschreiten. Aber das ist hier nicht zutreffend, denn oben wurde nicht genau das de Broglieschе, sondern das fünfdimensional erweiterte ψ verwandt, welches dispersionsfrei ist und demgemäß fällt hier die Unterscheidung zwischen Gruppen- und Phasengeschwindigkeit fort. Man überzeugt sich auch leicht unmittelbar, daß die ebene Welle

$$\psi = e^{-\frac{2\pi i}{h}\left(\frac{m_0 c^2}{\sqrt{1-\beta^2}} t - \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} x - m_0 c^2 \tau\right)} \qquad \left(\beta = \frac{v}{c}\right)$$

in der Tat beim Verfolgen mit der Geschwindigkeit v konstante Phase zeigt.

Ein weiterer Einwand, daß wir hier ψ, eine Dichte, mit einer Länge l vergleichen, scheint mir ebenfalls keine Schwierigkeit zu bieten.

Man müßte ψ von vornherein mit l^{-3} vergleichen, was nur eine Änderung in der Wahl des unbestimmten Faktors α bedeuten würde. Naturgemäßer wäre es wohl, aus dem hier aufgedeckten Zusammenhang zu entnehmen, daß der Weylschen Eichgröße l von vornherein dieselbe Dimension beizulegen ist, wie dem de Broglieschen ψ. Innerhalb der Weylschen Theorie konnte eine solche Aussage nicht getroffen werden, da in ihr nichts über die „Natur" von l bekannt war.

Eine ernstlichere Schwierigkeit scheint die komplexe Form der Streckenübertragung dem Verständnis aufzugeben. Es ist hierbei durchaus nicht zulässig, sich etwa auf den Realteil zu beschränken. Man hat hierin ein Gegenstück dafür zu sehen, daß die Wellenfunktion ψ selbst wesentlich komplex aufzufassen ist, besser gesagt, eine Zusammenfassung von zwei physikalischen Zustandsgrößen, nämlich $\psi\bar{\psi}$ und dem Realteil von $\frac{h}{2\pi i}\ln\psi$, darstellt. In diesem Sinne ist es auch zu verstehen, daß im Variationsproblem der Wellenmechanik ψ und $\bar{\psi}$ unabhängig voneinander zu variieren sind. Was es aber nun bedeuten soll, daß jede Strecke als eine komplexe Größe aufzufassen ist, und daß sich die ganze Weylsche Variabilität des Streckenmaßes als eine Änderung einzig der Phase unter Beibehaltung des Absolutbetrages herausstellt, das möchte ich noch nicht zur Diskussion bringen.

§ 2. Aber noch besteht der Einwand, auf den wir oben hinwiesen, daß die Erfahrung gegen die Nichtintegrabilität des Eichmaßes spricht. Man sieht jetzt bereits voraus, wie sich diese Schwierigkeit lösen muß: Die Quantentheorie erlaubt der Materie nur eine diskrete Reihe von Bewegungszuständen, und man vermutet, daß diese ausgezeichneten Bewegungen das Eichmaß nur derartig zu transportieren gestatten, daß die Phase bei Rückkehr an den Ausgangspunkt gerade eine ganzzahlige Anzahl von Umläufen durchgemacht hat, so daß trotz der Nichtintegrabilität der Streckenübertragung das Eichmaß an jeder Stelle stets in eindeutiger Weise realisiert wird. In der Tat erinnert man sich an die Resonanzeigenschaft der de Broglieschen Wellen, dieselbe, durch welche die alte Sommerfeld-Epsteinsche Quantenbedingung von de Broglie zuerst so folgenreich umgedeutet wurde. Diese ist allerdings an die Phasengeschwindigkeit geknüpft; aber infolge der fünfdimensionalen Erweiterung der Wellenfunktion ist der Schwingungsvorgang dispersionsfrei, und unsere Stromgeschwindigkeit wird infolgedessen identisch mit der Phasengeschwindigkeit. Hierdurch und infolge der Identität der Wellen-

funktion ψ mit dem Weylschen Maße erscheint es also bereits erwiesen[1]), daß auch das Weylsche Maß, wenn ich es nur entlang der quantentheoretisch möglichen Materieströmung führe, an der Resonanz der de Broglieschen Wellen teil hat und trotz der Nichtintegrabilität des Differentialausdrucks (2a) im elektromagnetischen Felde dennoch zu einer eindeutigen Maßbestimmung an jeder Stelle führt. Hätte man die Eindeutigkeit des Maßbegriffes als eine allgemein anerkannte Erfahrungstatsache der Weylschen Theorie axiomatisch angeschlossen, so wäre man folgerichtig auf das System der diskreten Bewegungszustände der „klassischen" Quantentheorie und ihre de Broglieschen Wellen geführt worden.

Ich möchte diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne darauf aufmerksam zu machen, daß diese Resonanzeigenschaft des Weylschen Streckenmaßes, die uns hier als charakteristischer Satz der Undulationsmechanik entgegentritt, von Schrödinger[2]) bereits 1922 als eine „bemerkenswerte Eigenschaft der Quantenbahnen" vermutet und an einer Anzahl von Beispielen demonstriert worden ist, ohne daß sie damals in ihrer Bedeutung erkannt wurde. Es wurde auch die Möglichkeit von $\alpha = 2\pi i \cdot \frac{e}{hc}$ ins Auge gefaßt, aber ihr nicht der Vorzug vor einer anderen Wahl von α zuerkannt. Schon damals also hatte Schrödinger die charakteristischen wellenmechanischen Periodizitäten in der Hand, welchen er später unter so ganz anderen Gesichtspunkten wieder begegnen sollte.

Es ist deshalb vielleicht nicht überflüssig, wenn ich diese Schrödingersche Vermutung auch unabhängig von den wellenmechanischen Zusammenhängen, wie sie ursprünglich gemeint war, als einen Satz der „klassischen" Quantentheorie beweise. Es ist also behauptet: Der Streckenexponent des Weylschen Maßes, geführt über eine räumlich geschlossene Quantenbahn, ist ein ganzzahliges Multiplum der Planckschen Konstanten:

$$\oint \frac{e}{c} \Phi_i \, dx^i = n\,h. \tag{9}$$

Um das zu beweisen, benutzt man die bereits in § 1 verwendete Relation:

$$\int \left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\Phi_i\right) dx^i = -\int m_0 c^2 \, d\tau = -\int m_0 c^2 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}\, dt.$$

[1]) Diese Schlußweise ist nicht präzise, sie wird sogleich richtiggestellt werden.

[2]) E. Schrödinger. ZS. f. Phys. **12**, 13, 1922.

Infolge der Quantenbedingungen

$$\sum_1^3 i \oint \frac{\partial W}{\partial x^i} dx^i = nh$$

erhält man hieraus:

$$\oint \left(\frac{\partial W}{\partial x_4} dx_4 - \frac{e}{c} \Phi_i dx^i \right) = -nh - \oint m_0 c^2 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}\, dt.$$

Vorausgesetzt, daß ein Energieintegral existiert, ist

$$\frac{\partial W}{\partial x_4} dx_4 = -(E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}})\, dt,$$

also:

$$-\oint \frac{e}{c} \Phi_i dx^i = -nh + \oint \left(-m_0 c^2 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} + E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}} \right) dt.$$

Hier verschwinden die Integrale auf der rechten Seite infolge der relativistischen Verallgemeinerung des Virialsatzes[1]) unter der Voraussetzung, daß das Potential homogen vom Grade -1 in den x^i ist, woraus die Behauptung (9) unmittelbar folgt.

Man sieht aus dieser Ableitung, daß nur unter zwei Voraussetzungen der Eindeutigkeitsbeweis des Weylschen Eichmaßes gelingt. Diese Voraussetzungen (insbesondere die erste) sind offenbar sehr wesentlich und sie werden sich sicher nicht völlig umgehen lassen. Sie garantieren gewisse stationäre Verhältnisse im Raume, die es überhaupt erst

[1]) Mir ist ein Beweis der relativistischen Verallgemeinerung des Virialsatzes in der Literatur nicht bekannt, deshalb will ich ihn hier mitteilen. Es ist

$$\oint \left(-m_0 c^2 \sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2} + \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} + E_{\text{pot}} \right) dt = \oint \left(\frac{m_0 v^2}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} + E_{\text{pot}} \right) dt$$

$$= \oint \left(\sum_1^3 i\, p_i \frac{dx^i}{dt} + E_{\text{pot}} \right) dt.$$

Hieraus durch Produktintegration unter Beachtung der Periodizitätsbedingung:

$$= \oint \left(-\sum_1^3 x^i \frac{dp_i}{dt} + E_{\text{pot}} \right) dt,$$

$\frac{dp_i}{dt}$ ist infolge der Bewegungsgleichungen $= -\frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial x^i}$, man erhält also

$$= \oint \left(\sum_1^3 x^i \frac{\partial E_{\text{pot}}}{\partial x^i} + E_{\text{pot}} \right) dt.$$

Hier verschwindet der Integrand infolge des Eulerschen Satzes über homogene Funktionen.

gestatten, von räumlich geschlossenen Bahnen in der Minkowskischen Welt zu reden, eine Aussage, welche im allgemeinen vom Bezugssystem durchaus abhängig ist. Man wird deshalb diese Voraussetzungen als Bedingungen der Möglichkeit für die Anwendung des Satzes der Identität auf den Raum zu bezeichnen haben.

Meist werden die Bahnkurven nicht exakt periodisch, sondern nur quasiperiodisch sein. Dann kann man unter geeigneten Stetigkeitsvoraussetzungen beweisen, daß bei hinreichend guter Annäherung an die Ausgangspunkte das Weylsche Maß bis auf einen vorgegebenen beliebig kleinen Betrag mit seinem ursprünglichen Wert übereinstimmt. Mehr braucht man auch nicht zu verlangen.

Daß hierbei stets der Transport der Eichstrecke mit der Geschwindigkeit (7) der Materie zu erfolgen hat, erscheint außerordentlich befriedigend; denn ein Transport mit anderer Geschwindigkeit wäre quantentheoretisch (bzw. mechanisch) garnicht möglich. Eine nähere Rechtfertigung dieser Zusammenhänge und ihren Einbau in eine erkenntnistheoretisch begründete Theorie des Maßes möchte ich jedoch noch verschieben, da hierzu noch wesentlich andere Gesichtspunkte namhaft gemacht werden müssen. Wenn wir auch gesehen haben, wie die Weylschen Ideen eine nicht vorauszuahnende Verkörperung in den gegenwärtigen physikalischen Anschauungen gefunden haben, so glaube ich doch nicht, daß man sich mit dem Gewonnenen bereits zufrieden geben kann. Ich habe die Kontinuumsauffassung der Quantenmechanik hier mit einer Einseitigkeit in den Vordergrund gestellt, welche nicht meiner Überzeugung entspricht. Immerhin schien es mir wünschenswert, zunächst diesen Gedanken mit einiger Konsequenz bis zu Ende zu verfolgen. In diesem Sinne sind die Ausführungen des folgenden Kapitels durchaus als Provisorium zu betrachten. Ich hoffe, auf den ganzen Zusammenhang unter allgemeineren physikalischen Gesichtspunkten demnächst zurückzukommen.

Kapitel III. Quantenmechanische Umdeutung der Theorie von Weyl.

Die Untersuchungen des vorigen Kapitels erstreckten sich ausdrücklich auf die als „de Broglie sche Theorie“ gekennzeichnete Vorstufe der Quantenmechanik. Sie werden daher falsch, wenn man sie unmittelbar auf die Schrödingersche Theorie übertragen wollte — wenigstens in dem Gebiete, wo beide Theorien auseinandergehen. Man kann aber

jedenfalls bereits sagen, daß unsere Resultate asymptotisch richtig bleiben müssen in der Grenze großer Quantenzahlen, da beide Theorien dort ineinander übergehen.

Man kann den Fortschritt zur Schrödingerschen Form der Wellenmechanik dahin charakterisieren, daß sie der Tatsache der „Eingemeindung" der Trajektorien der klassischen Mechanik, denen de Broglie zunächst nur äußerlich durch (5) eine Welle aufgeprägt hatte, zu einem zusammenhängenden Wellenkontinuum Rechnung trägt. In der geometrischen Optik ist die Betrachtung der einzelnen losgelösten Trajektorien und die der Wellenfronten physikalisch äquivalent. In der Wellenoptik dagegen erfährt ein einzelner Wellenstrahl, wenn er einer Front von Strahlen einverleibt wird, einen gewissen Einfluß durch seine Nachbarn. Daß dieser Einfluß zum Ausdruck kommt, ist die charakteristische Aussage der Schrödingerschen Theorie, wenn sie die Wellenfunktion ψ anstatt durch eine Jacobische Differentialgleichung (6) durch eine Wellengleichung beschreibt. Bei Zerlegung in imaginären und reellen Bestandteil lautet die Schrödingersche Wellengleichung für $\psi = |\psi| e^{\frac{2\pi i}{h} W}$ (W reell):

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\Box |\psi|}{|\psi|} + \left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c} \Phi_i\right)\left(\frac{\partial W}{\partial x_i} - \frac{e}{c} \Phi^i\right) + m^2 c^2 = 0, \\ \frac{\partial}{\partial x_k}\left\{|\psi|^2 \frac{e}{m}\left(\frac{\partial W}{\partial x_k} - \frac{e}{c} \Phi_k\right)\right\} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

In dieser Darstellung erkennt man den Gegensatz zur de Broglieschen Theorie in dem Auftreten des Gliedes $\frac{\Box |\psi|}{|\psi|}$. Zugleich wird hier auch sichtbar, daß es sich um ein Problem mit zwei unbekannten reellen Funktionen handelt. Die zweite Gleichung ist die Kontinuitätsgleichung des Stromes, dessen vier Komponenten durch die geschweiften Klammern eingefaßt werden.

Es ist keine Frage, daß wir gegenwärtig der Schrödingerschen Theorie ihrer Idee nach und wegen ihrer besseren Übereinstimmung mit der Erfahrung unbedingt vor der de Broglieschen den Vorzug zu geben haben. In ihrer Diskrepanz mit der Weylschen Theorie haben wir gewiß keinen Mangel der Schrödingerschen Theorie zu sehen.

Wenn man beachtet, daß sich die Abweichungen charakteristisch bei kleinen Quantenzahlen einstellen, so kann kein Zweifel sein, worauf die Schwierigkeit zurückzuführen sein wird: Die Weylsche Theorie ist

ihrer ganzen Kompetenz nach sozusagen auf die klassische Mechanik und somit auch auf die ihr zugeordnete de Broglie sche Theorie zugeschnitten. Es ist demzufolge von ihr gar nicht zu erwarten oder zu verlangen, daß sie auf die Schrödingersche Theorie bereits paßt. Die Aufgabe muß vielmehr sein, an der jetzt veralteten Weylschen Theorie den entsprechenden Schritt zu vollziehen, welcher von de Broglie zu Schrödinger führt, sie muß ihrerseits entsprechend der quantenmechanischen Korrektur der klassischen Gesetze modifiziert werden.

Man kann voraussehen, in welcher Richtung die Korrektur des Weylschen Maßes geschehen wird. Bisher war angenommen, daß die vier Potentiale Φ_i, welche eine vollständige Beschreibung des elektromagnetischen Feldes liefern, einzig für die Streckenverschiebung maßgebend seien (2a). Jetzt hat sich die Sachlage insofern geändert, als zu den vier Zustandsgrößen des Feldes Φ_i als fünfte das Schrödingersche ψ getreten ist, welches in vieler Hinsicht — vor allem in der Darstellung durch ein Variationsproblem[1]) — symmetrisch den Feldgrößen Φ_i gegenübersteht. Die Materie, in der elektronentheoretischen Auffassung hinter undurchdringliche Grenzflächen aus dem Felde verbannt oder in die Singularitäten desselben verwiesen, ist jetzt über den ganzen Raum ausgebreitet, und während man in der Weylschen Theorie sich mit Recht einen Maßstab im „leeren" Raum nur von den dort herrschenden elektromagnetischen Potentialen beeinflußt dachte, wird jetzt dem Umstand Rechnung zu tragen sein, daß die alte Trennung zwischen der „undurchdringlichen" Materie und dem κενόν aufgehoben ist und man sich stets sozusagen im Innern der alles durchdringenden[2]) neuen Substanz $|\psi|$ befindet.

Es ist also zu erwarten, daß außer den äußeren elektromagnetischen Feldgrößen noch eine innere, die allein von $|\psi|$ abhängt, zu berücksichtigen sein wird. Madelung[3]) hat das „Potential" dieser inneren Wirkung des ψ-Feldes auf sich selbst angegeben. Ich möchte als relativistische Verallgemeinerung desselben vorschlagen:

$$e\Phi_0 = m_0 c^2 \left(1 - \sqrt{1 + \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\Box |\psi|}{m_0^2 c^2 |\psi|}}\right). \tag{11}$$

[1]) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 265, 1927.

[2]) Denn ψ genügt einer linearen Differentialgleichung. Superpositionsprinzip! Dennoch scheint die Eigenschaft der Undurchdringlichkeit in Form des Pauliverbots ihren quantenmechanischen Ausdruck zu finden. (P. Ehrenfest, Naturwissenschaften **15**, 161, 1927.)

[3]) E. Madelung, ZS. f. Phys. **40**, 322, 1926.

Das Wort „Potential" ist mit Vorsicht zu gebrauchen. Φ_5 entspricht nicht etwa dem „skalaren" Potential Φ_4, welches relativistisch als zeitliche Komponente eines Vierervektors figuriert, sondern ist auch relativistisch ein invarianter Skalar. Dementsprechend kann Φ_5 auch nicht die Streckenänderung längs einer bestimmten Weltrichtung regieren. Wenn man überhaupt einen Einfluß auf das Eichmaß annehmen will, so kann er nur vom Betrage der vierdimensionalen Streckenverschiebung abhängen, nicht von ihrer Richtung. Führt man dementsprechend durch das Weltlinienelement $dx_5 = c\,d\tau$ (τ = Eigenzeit) eine fünfte Koordinate ein, welche nicht unabhängig von den übrigen dx_i ist, sondern sich ihnen durch die Bedingung

$$dx_1^2 + dx_2^2 + dx_3^2 + dx_4^2 + dx_5^2 = 0 \tag{12}$$

gleichberechtigt zugesellt [1]), so wird man vermuten, daß

$$l = l_0 e^{\frac{2\pi i}{h}\int \sum_1^5 \frac{e}{c}\Phi_i\, dx^i} \tag{13}$$

die quantenmechanische Verallgemeinerung des Weylschen Streckenmaßes darstellt.

Um die Identität von (13) mit der Schrödingerschen Wellenfunktion nachzuweisen, müssen wir zunächst angeben, längs welchen Weges das verallgemeinerte Streckenmaß (13) zu führen ist. Man wird wieder den Transport mit der Strömungsgeschwindigkeit der Materie vorschreiben wollen. Hierbei ist aber zu beachten, daß jetzt die Komponenten u^i der Vierergeschwindigkeit nicht durch (7) gegeben werden, obwohl die Darstellung des Stromes in der zweiten Gleichung (10) die Abtrennung des Faktors $e\psi\bar{\psi}$ als Ruhladungsdichte nahe legt. Die derart abgetrennten Geschwindigkeitskomponenten würden nämlich wegen (10_1) nicht die Identität der Vierergeschwindigkeit [2])

$$u_k u^k = \frac{dx_k}{d\tau}\frac{dx^k}{d\tau} = -c^2 \tag{12'}$$

---

[1]) Das Auftreten dieser fünfdimensionalen quadratischen Form ist im Sinne der Weylschen Forderung der Eichinvarianz ganz konsequent. Das Weltlinienelement $d\tau$ bzw. dx_5 ist zwar eine relativistische Invariante, aber keine Eichinvariante (Übergang zu einer anderen Eicheinheit ändert $d\tau$), wohl aber ist das Verschwinden der quadratischen Form (12) eichinvariant. — Offenbar sind in diesem Sinne die fünfdimensionalen Ansätze von Kaluza zu verstehen.

[2]) Wenn nichts anderes angegeben, sind im folgenden die Summationen über gleiche Indizes stets von 1 bis 4 wie bisher zu verstehen.

erfüllen. Es ist vielmehr zu schreiben

$$\frac{dx_k}{dx_5} \equiv \frac{u_k}{c} = \frac{\psi\bar{\psi}}{\varrho} \cdot \frac{e}{m_0 c}\left(\frac{\partial W}{dx} - \frac{e}{c}\Phi_k\right), \tag{7a}$$

wobei der Faktor

$$\varrho = e\psi\bar{\psi}\sqrt{1 + \left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \frac{\Box|\psi|}{m_0^2 c^2 |\psi|}} = e\psi\bar{\psi}\left(1 - \frac{e}{m_0 c^2}\Phi_5\right) \tag{14}$$

als „Ruhladungsdichte“ abgetrennt ist.

In dieser Bezeichnung erhält man

$$e\Phi_5 = m_0 c^2\left(1 - \frac{\varrho}{e\psi\bar{\psi}}\right) \tag{11a}$$

und die erste Schrödingersche Gleichung lautet in fünfdimensionaler Fassung [1]):

$$\sum_1^5 \left(\frac{\partial W}{dx_i} - \frac{e}{c}\Phi^i\right)\left(\frac{\partial W}{dx^i} - \frac{e}{c}\Phi_i\right) = 0. \tag{10a}$$

Wir vergleichen jetzt die Strecke l (13) entlang der Strömung (7a) mit dem Schrödingerschen Skalar ψ. Man erhält für ψ/l

$$\frac{\psi}{l} = \frac{|\psi|}{l_0} e^{\frac{2\pi i}{h}\int \sum_1^5 \left(\frac{\partial W}{\partial x_i} - \frac{e}{c}\psi^i\right) dx_i},$$

(7a) ergibt:

$$= \frac{|\psi|}{l_0} e^{\frac{2\pi i}{h}\int \sum_1^4 \frac{\psi\bar{\psi}}{\varrho}\frac{e}{mc}\left(\frac{\partial W}{\partial x_i} - \frac{e}{c}\psi^i\right)\left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\psi_i\right) dx_5 + \left(\frac{\partial W}{\partial x_5} - \frac{e}{c}\psi_5\right) dx_5},$$

(11a) ergibt:

$$= \frac{|\psi|}{l_0} e^{\frac{2\pi i}{h}\int \frac{\psi\bar{\psi}}{\varrho}\frac{e}{mc}\sum_1^5 \left(\frac{\partial W}{\partial x_i} - \frac{e}{c}\psi^i\right)\left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\psi_i\right) \cdot dx_5}$$

$$= \frac{|\psi|}{l_0}.$$

Letzteres wegen (10a). Man erhält also zunächst nicht $\psi/l = \text{konst}$, sondern

$$\frac{\psi}{l} = \frac{|\psi|}{l_0}, \tag{8a}$$

[1]) Hierbei ist zu beachten, daß Φ_5 seinerseits noch selbst eine erst zu bestimmende Unbekannte ist. Bekanntlich ist es ein noch unverstandenes Wunder, warum das gleiche nicht für die Potentiale Φ_1, Φ_2, Φ_3, Φ_4 gilt, wie man erwarten müßte. (E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **82**, 265, 1927.) $\frac{\partial W}{\partial x_5}$ ist $= m_0 c$ [vgl. (5a)].

welches eine eindeutige Ortsfunktion ist[1]). Aber die Potentiale Φ_k sind nur bis auf einen additiven Gradienten physikalisch festgelegt; führe ich statt ihrer

$$\Phi_k^* = \Phi_k - \frac{hc}{2\pi i e}\frac{\partial}{\partial x^k}\ln|\psi|$$

als Potentiale ein, was die elektromagnetischen Feldstärken unberührt läßt, so folgt $\psi/l = \text{konst}$.

Die auf der Resonanz der Wellen beruhende Eindeutigkeit des mit der Strömung mitgeführten Eichmaßes überträgt sich natürlich jetzt ohne weiteres aus der de Broglieschen auf die Schrödingersche Theorie, so daß wir den Überlegungen des 2. Kapitels hier nichts hinzuzufügen haben.

Stuttgart, Physik. Inst. d. techn. Hochschule, 27. Februar 1927.

---

[1]) Man kann diese Beweisführung im Sinne der fünfdimensionalen Geometrie sinngemäßer folgendermaßen aussprechen:

$\left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\Phi_i\right)$ ist parallel dem Fünferstrom $j_i = \frac{e}{m}\psi\bar{\psi}\left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\Phi_i\right)$,

dx^i soll parallel dem Fünferstrom j^i gewählt werden.

Der Fünferstrom ist orthogonal auf sich selbst $\left(\sum_1^5 j_i j^i = 0\right)$; also ist j_i auch orthogonal auf dx^i und also $\sum_1^5\left(\frac{\partial W}{\partial x^i} - \frac{e}{c}\Phi_i\right)dx^i = 0$.

Ich verdanke diese schöne Formulierung einer Mitteilung von Herrn A. Landé. Hierbei ist die 5. Komponente des Fünferstroms $j_5 = \varrho c$.

Bandenspektra und periodisches System der Elemente.

Von **R. Mecke** in Bonn.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927.)

Ein Material von 100 Bandensystemen, die 68 verschiedenen Molekülverbindungen angehören, gestattet es, den Aufbau der Bandenspektren mit der Stellung der betreffenden Moleküle im periodischen System der Elemente zu vergleichen. Zu diesem Zwecke werden die Verbindungen zunächst in vier Hauptgruppen unterteilt: 1. Hydride (17 Verbindungen), 2. Oxyde und Nitride (19 Verbindungen), 3. Moleküle der Elemente (14 Moleküle), 4. Halogenverbindungen (18 Verbindungen). In diesen vier Gruppen werden dann miteinander verglichen 1. die Trägheitsmomente und Kernabstände, 2. die Eigenfrequenzen der Kernschwingungen und 3. die Aufspaltungen der Elektronenterme. — Die Kernabstände lassen, als Funktion der Ordnungszahl aufgetragen, durchweg den Schalenaufbau der Atome deutlich zutage treten, indem die sonst glatt verlaufende Kurve an den Stellen der Edelgase Diskontinuitäten durch Beginn neuer Elektronenschalen aufweist. — Um aus den Kernschwingungen Bindungskräfte der Molekel berechnen zu können, wird der einfache Potentialansatz $P = -\left[\frac{c_1}{r^p} - \frac{c_2}{r^q}\right]$ gewählt, dessen vier Konstanten c_1, c_2, p und q sich aus den vier spektroskopisch ermittelbaren Größen des Kernabstandes, der Kernschwingung, ihrer Abweichung vom Grenzfall der rein harmonischen Bindung und der Dissoziationsenergie bestimmen lassen. Es zeigt sich hierbei, daß die Hydride polar aufgefaßt werden können, d. h. es gilt das Coulombsche Anziehungsgesetz mit $p = 1$, während für das Potential der abstoßenden Kräfte sich Werte für $q = 3$ bis 4 ergeben. Die übrigen Verbindungen erweisen sich als homöopolar mit $p = 3$ bis 4 und $q = 6$ bis 10. Die Kernschwingungen der Halogenide chemisch nahverwandter Elemente zeigen einen besonders regelmäßigen Gang, so daß für ihre Berechnung eine empirische Formel aufgestellt werden kann. Ferner ist es möglich, aus der Größe der Kernschwingungen hier das Trägheitsmoment abzuschätzen. — Auch zu der Frage der Termaufspaltung kann neues Material geliefert werden. Besonders für die Hydride ergibt sich aus einem neuen Verschiebungssatz die Folgerung, daß die Atome der Molekel durch eine impulslose Zweierschale miteinander verbunden sind.

Hand in Hand mit dem Bestreben, die bei den Bandenspektren offen zutage tretenden Linien- und Kantengesetzmäßigkeiten durch Serienformeln darzustellen, gingen gleichzeitig die Versuche, zwischen den so ermittelten Serienkonstanten und anderen physikalischen Größen, in der Hauptsache dem Molekulargewicht der als Träger des Spektrums vermuteten Verbindung, formelmäßige Beziehungen aufzufinden. Ich erinnere hier z. B. an die bekannten älteren Versuche von Olmsted[1]), der unter Verwendung eines umfangreichen Bandenmaterials bei den Erdalkalihalogenen derartige Formeln aufgestellt hat, Versuche, die in neuerer Zeit u. a. auch

[1]) C. M. Olmsted, ZS. f. wiss. Phot. **4**, 255, 1906.

von Datta[1]) weiter fortgesetzt worden sind. Es war nun von vornherein klar, daß, solange uns der physikalische Sinn der Serienkonstanten verborgen blieb, ferner solange die Serienzusammenfassung bis zu einem gewissen Grade willkürlich und auch nicht immer ganz zutreffend vorgenommen wurde, auch diese Beziehungen einen rein empirischen Charakter ohne reale Bedeutung haben mußten.

Da uns heute aber die Bohrsche Theorie das Verständnis der Spektren sehr erleichtert und besonders den einzelnen Serienkonstanten ganz bestimmte physikalische Bedeutungen gegeben hat, dürften derartige Versuche erneut angebracht sein, zumal uns gerade die Untersuchungen der letzten Jahre bei den Bandenspektren ein umfangreiches Zahlenmaterial gebracht hat, das durchweg unter dem einheitlichen Gesichtspunkte der Bohrschen Theorie gewonnen worden ist und diese dann auch weitgehend bestätigt hat. Somit verfolgt diese Arbeit den Zweck, das gesamte Zahlenmaterial über Bandenspektra, soweit es im obigen Sinne der Serieneinordnung verwendbar ist, zu sichten und zusammenzustellen und es schließlich unter dem Gesichtspunkte der Bohrschen Deutung des periodischen Systems der Elemente zu diskutieren. Dieses Material wird uns dann zeigen, daß auch die Bandenspektra die von Bohr zunächst nur aus den Gesetzmäßigkeiten der Linien- und Röntgenspektra gefolgerte Annahme des Schalenaufbaues der Elektronen im Atom weitgehend zu stützen vermögen, es wird uns aber auch weiter Auskunft erteilen über die Bindungskräfte, die im Molekül bestehen, und damit eine Frage anschneiden, über die wir bisher nur Mutmaßungen haben anstellen können, die Frage der Elektronenanordnung im Molekülverband.

1. Trägheitsmomente der Moleküle. Wir gehen aus von der bekannten Dreiteilung der gesamten Schwingungsenergie eines Moleküls in 1. Elektronenenergie des Leuchtelektrons, 2. Oszillationsenergie der Molekülkernschwingung und 3. Rotationsenergie des ganzen Moleküls. Wir fangen mit der letzteren an. Die Rotationsenergie, die, abgesehen von höheren Potenzen der sogenannten Laufzahl m, durch den Ausdruck Bm^2 gegeben ist, bestimmt im wesentlichen die Abstandsfolge der einzelnen Linien innerhalb einer Bande und läßt sich deshalb auch aus dieser durch geeignete Analyse der Feinstruktur bestimmen. Nach dem Bohrschen Ansatz $h\nu = W_1 - W_2$ ist nämlich jede Linie einer Bande gegeben durch die Formel

$$\nu = \nu_0 + B' m'^2 - B'' m''^2, \qquad (1)$$

[1]) S. Datta, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 436, 1921.

wo unter ν_0 die Differenzen der beiden anderen, sich hier nicht ändernden und zunächst außer Betracht zu lassenden Energien zusammengefaßt sind. Durch Aufstellen sogenannter Kombinationsbeziehungen[1]) lassen sich die beiden Terme $B'm^2$ und $B''m^2$ isolieren und damit sind die hier lediglich interessierenden Konstanten B sofort bestimmbar. Diese enthalten nun aber neben dem Wirkungsquantum h an physikalischen Größen lediglich das Trägheitsmoment J des Moleküls: $B = \frac{h}{8\pi^2 J}$. Ist also der Träger des Bandenspektrums bekannt, so ergibt sich bei zweiatomigen Molekülen — und nur auf diese müssen wir die folgenden Untersuchungen beschränken — aus Trägheitsmoment μr^2 und reduzierter Masse $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ leicht der Abstand der beiden Kerne.

Diese konsequent durchgeführte Termanalyse der Banden hat nun für eine ganze Reihe von Molekülen die Trägheitsmomente und Kernabstände geliefert. Das umfangreichste Material liegt vor bei den Hydridverbindungen, d. h. den zweiatomigen Wasserstoffverbindungen der Elemente, die wegen ihres kleinen Trägheitsmomentes ($\mu \sim 1$, daher großes B) eine gute Linienauflösung der Banden und damit verbunden eine leichte Termanalyse gewährleisteten. Sie sollen deshalb hier auch zuerst behandelt werden. Tabelle 1 bringt die bisher bekannt gewordenen Werte, und zwar, soweit die Werte durch die Analyse gesichert sind, sowohl für den Anfangs- als auch für den Endzustand der Emission. Wegen des Literaturnachweises verweise ich in der Hauptsache auf meinen Bericht über Bandenspektra[2]) und zitiere in der Fußnote nur die seit Erscheinen dieses Berichtes neu bekannt gewordenen Werte. Die Werte für NH sind aus älteren Messungen Gregorys und Fowlers[3]) des Ammoniakspektrums von mir berechnet worden. Für das Wasserstoffmolekül, bei dem die Analyse seines Spektrums noch in den ersten Anfängen steht, mußte ein Mittelwert der bisher ermittelten Werte eingesetzt werden.

Gehen wir nun von der Annahme aus, daß das einzige Elektron des Wasserstoffs zur Bindung desselben an das andere Atom verwandt wird — das Wie interessiert uns hier nicht und soll erst später erörtert werden —, und daß dadurch der punktförmig aufzufassende Wasserstoffkern diesem Atom näher kommen kann als irgend ein anderes Element

[1]) Siehe z. B. meinen Bericht R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.
[2]) R. Mecke, l. c.
[3]) A. Fowler und C. G. L. Gregory, Phil. Trans. London (A) **218**, 351, 1919.

Tabelle 1 [1]). Kernabstände der Hydride.

K	Z	1 H_2	2 (He)			
	J	$0{,}3 \cdot 10^{-40}$	—			
	r	$0{,}6 \cdot 10^{-8}$	—			
L	Z	6 CH	7 NH	8 OH	9 FH	10 (Ne)
	J''	2,20	1,71	1,45	$1{,}32 \cdot 10^{-40}$	—
	r''	1,20	1,05	0,97	$0{,}92 \cdot 10^{-8}$	—
M	Z	11 NaH	12 MgH	13 AlH	17 ClH	18 (A)
	J''	5,10	4,65	4,38	$2{,}60 \cdot 10^{-40}$	—
	r''	1,80	1,71	1,66	$1{,}26 \cdot 10^{-8}$	—
N	Z	20 CaH	29 CuH	30 ZnH	35 BrH	36 (Kr)
	J'	5,79	4,10	3,80	—	—
	r'	1,90	1,59	1,53	—	—
	J''	6,53	3,54	4,23	3,25	—
	r''	2,01	1,47	1,61	1,41	—
O P	Z	47 AgH	48 CdH	79 AuH	80 HgH	
	J'	4,57	3,82	4,94	4,30	
	r'	1,67	1,53	1,73	1,62	
	J''	4,37	5,19	4,00	5,14	
	r''	1,63	1,78	1,56	1,77	

mit noch vorhandenen Elektronenhüllen, so muß sich ganz besonders bei diesen einfachen Hydridverbindungen in den Kernabständen direkt die Größe der Atome widerspiegeln. Trifft also die Bohrsche Deutung der einzelnen Perioden des Systems der Elemente zu, nach der sich die

[1]) AlH: G. Eriksson und E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1926, $J' = 4{,}62 \cdot 10^{-40}$, $r' = 1{,}70 \cdot 10^{-8}$; ZnH, CdH, HgH: R. Mulliken, Proc. Nat. Acad. **12**, 151, 1926; CaH: R. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925; AuH: E. Bengtsson, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 27, 1924; AgH: E. Bengtsson, C. R. **180**, 274, 1925.

Elektronen in Schalen mit wohl begrenzter Besetzungszahl anordnen, so muß in der Kurve der obigen Kernabstände, aufgetragen als Funktion der Ordnungszahl, jedesmal beim Passieren eines Edelgases eine durch Beginn einer neuen Elektronenschale bedingte Diskontinuität auftreten. Die Kurve muß hier plötzlich zu höheren Werten emporspringen. Innerhalb der einzelnen Perioden muß sie jedoch mit wachsender Ordnungszahl fallenden Charakter besitzen, da infolge der verstärkten Kernanziehung ein Zusammenschrumpfen der Elektronenhüllen bewirkt wird. Fig. 1, die diese Kurve bis $Z = 35$ wiedergibt, zeigt, wie markant diese Eigenschaften der Kurve tatsächlich erfüllt sind, so daß die Fig. 1 keiner näheren Erklärung[1]) mehr bedarf. Für höhere Ordnungszahlen, wo

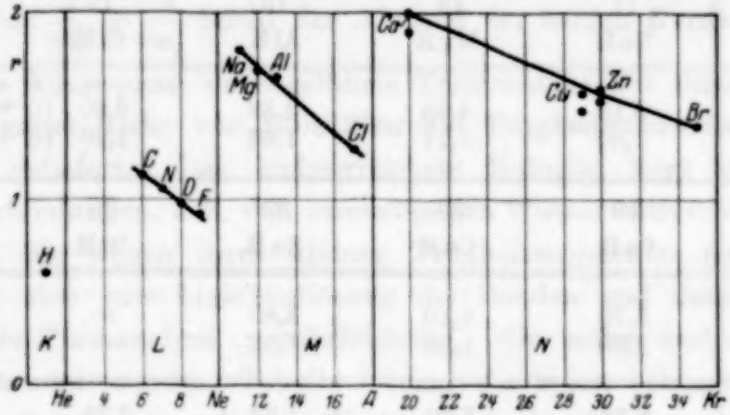


Fig. 1.

zudem die zur Verfügung stehenden Werte spärlich werden, verwischen sich die Diskontinuitäten etwas, da hier die äußeren Elektronenschalen nicht mehr vollkommen besetzt werden. Gegenüber anderslautenden Meinungen möchte ich aber noch darauf hinweisen, daß der Wasserstoffkern keineswegs in die äußerste Elektronenhülle einzudringen scheint, denn ein Vergleich der Werte bei den Halogenwasserstoffen mit denen der entsprechenden Ionenradien (d. h. den Radien von vollkommen besetzten Schalen), wie sie aus den Abständen in den Kristallgittern erschlossen werden können, zeigt, daß letztere Werte stets kleiner ausfallen:

F^-	Cl^-	Br^-	J^-
0,75 ·	0,95	1,02	$1{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm
HF	HCl	HBr	HJ
0,92	1,26	1,41	$(1{,}5) \cdot 10^{-8}$ cm

[1]) Auf die scheinbare Geradlinigkeit der Kurve innerhalb der einzelnen Perioden dürfte kein zu großes Gewicht zu legen sein.

Wir betrachten jetzt die analogen Werte für die Oxyde und Nitride, für die in der zweiten und dritten Periode eine Reihe von Trägheitsmomenten spektroskopisch bestimmbar waren, während sich die übrigen Perioden wegen der zu großen Molekülmasse einer Analyse bisher entzogen haben und auch wenig Aussicht für eine direkte Bestimmung vorhanden ist, da hier schon die Grenze des Auflösungsvermögens unserer Spektralapparate erreicht wird. Auch hier zeigt sich dasselbe Bild: eine starke Diskontinuität zwischen den Werten der zweiten (1,06 bis 1,27 Å.-E.) und denen der dritten Periode (1,55 bis 1,67 Å.-E). Ein Vergleich noch mit den entsprechenden Hydriden ist immerhin interessant. Zunächst zeigt sich, daß die Werte kaum nennenswert größer, in einzelnen Fällen sogar kleiner sind als bei den Hydriden, obwohl wir beim Sauerstoff schon zwei Schalen mit zwei bzw. sechs Elektronen annehmen müssen, die, wenn es sich hier um stark polare Bindung handelte, in der zweiten Periode den Kernabstand etwa verdoppeln müßten. Zudem zeigen die Werte mit steigender Ordnungszahl auch eher steigenden als fallenden Charakter. Wir müssen also jedenfalls annehmen, daß die Außenelektronen zur Bildung gemeinsamer Schalen verwandt worden sind und daß dadurch die Kerne bedeutend einander genähert werden können. Wir haben auch sonst noch genügend Grund (siehe unten) zu der Annahme, daß sämtliche Außenelektronen des betreffenden Elements (B, C, N bzw. Al, Si) und vielleicht auch die des Sauerstoffs (bzw. Stickstoffs) an der Bildung der gemeinsamen Schale beteiligt sind, daß demnach der Kernabstand den Wert für O H ($r \sim 0{,}97$) nur um den Betrag der K-Schale (in der dritten Periode um den der L-Schale) überschreitet und daß schließlich innerhalb einer Periode die Abstandsvergrößerung der Kerne infolge zunehmender Besetzung der gemeinsamen Elektronenschale das Zusammenschrumpfen der Innenschalen übertrifft.

Tabelle 2[1]). Kernabstände bei den Oxyden und Nitriden.

	13 BO	13 CN	13 C^+O	14 CO	15 NO		21 AlO	21 SiN
J'	13,6	14,1	16,2	14,2	14,0	24,7	45,9	$37{,}8 \cdot 10^{-40}$
r'	1,13	1,15	1,20	1,12	1,07	1,42	1,67	$1{,}57 \cdot 10^{-8}$
J''	12,0	14,6	13,5	18,2	16,7		43,3	$37{,}2 \cdot 10^{-40}$
r''	1,06	1,17	1,09	1,27	1,16		1,62	$1{,}55 \cdot 10^{-8}$

[1]) C^+O: C. M. Blackburn, Proc. Nat. Acad. of Sc. **11**, 28, 1925; NO: M. Guillery, Diss. Bonn 1927 (3. pos. Gruppe); R. Mulliken (β-Banden), private Mitteilung; AlO: W. C. Pomeroy, Phys. Rev. **29**, 59, 1927.

Zum Schluß bringe ich noch die Werte für die homöopolaren Moleküle, wo wir uns fast ausschließlich auf die beiden ersten Perioden beschränken müssen. Nur einem glücklichen Umstand [Analyse des sogenannten Resonanzspektrums][1]) ist es zu danken, daß auch für das hochmolekulare Jod das Trägheitsmoment bestimmbar war. Neue Gesichtspunkte treten hier nicht auf; auch hier müssen wir gemeinsame Elektronenschalen annehmen, über deren Struktur wir vorläufig aber nichts aussagen können. Ein Vergleich mit den übrigen Werten bringt jedoch die endgültige Entscheidung in einer bandentheoretischen Frage. Die Serien in den Spektren dieser Moleküle zeigen nämlich alle eine eigentümliche Intensitätsanomalie[2]), indem in der Linienfolge sich regelmäßig starke und schwache Linien abwechseln. Man war deshalb eine Zeitlang geneigt, die Serien in zwei Teilserien zu zerlegen[3]), d. h. die Linienabstände der Serien zu verdoppeln. Dies hatte dann automatisch zur Folge, daß sich das Trägheitsmoment auf ein Viertel des obigen Wertes erniedrigte, der Kernabstand also nur die Hälfte betrug, somit Werte annahm, die ganz aus dem Rahmen der anderen Werte herausfielen (Hydride, Nitride, Oxyde, bei denen diese Intensitätsanomalie sicher nicht auftritt). Beim Sauerstoff und Helium[4]) besteht nun zudem noch die Eigentümlichkeit, daß die schwachen Linien fast gänzlich zu fehlen scheinen, man also ohne Vergleich mit obigen Werten falsche Trägheits-

Tabelle 3. Kernabstände bei den Elementen.

Z	1 H_2	2 He_2	6 C_2	7 N_2	7 N_2^+	8 O_2	9 F_2	53 J_2
J'	(0,8)	3,87	16,2	15,7	13,4	19,8	—	1250 . 10^{-40}
r'	(1,0)	1,08	1,28	1,17	1,08	1,22	—	3,5 . 10^{-8}
J''	(0,3)	3,64	17,4	17,9	14,5	19,2	29,0	820 . 10^{-40}
r''	(0,6)	1,05	1,32	1,25	1,12	1,21	1,35	2,80 . 10^{-8}

momente erhielte. Dieselbe Intensitätsanomalie habe ich deshalb auch für Fluor annehmen müssen, dessen Trägheitsmomente ich einer kurzen Mitteilung über die angebliche Rotationsenergie dieses Moleküls von Gale

[1]) E. C. Kemble u. E. E. Witmer, Phys. Rev. **28**, 633, 1926; F. W. Loomis, ebenda **29**, 112, 1927.
[2]) R. Mecke, Phys. ZS. **25**, 597, 1924; ZS. f. Phys. **31**, 709, 1925.
[3]) G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **31**, 326, 1925.
[4]) R. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 1202, 1926.

und Monk[1]) entnahm. Auch eine Reihe anderer Gründe[2]) sprechen gegen die Halbierung der Kernabstände, so daß in der Richtigkeit der Serieneinordnung im obigem Sinne kaum noch Zweifel bestehen dürften[3]).

2. Die elastischen Eigenschwingungen der Moleküle. Der zweite Energieanteil eines Moleküls, bedingt durch die Oszillationsschwingungen der beiden Kerne gegeneinander, läßt sich durch die Formel $\nu_k = an - bn^2 \ldots$ ausdrücken und bestimmt die Abstandsfolge der Banden in einem Bandensystem, da jede Bande wieder nach dem Bohrschen Ansatz durch die Differenz zweier solcher Energien

$$\nu = \nu_0 + (a'n' - b'n'^2) - (a''n'' - b''n''^2) \qquad (2)$$

gegeben ist. Jede Bande eines Bandensystems läßt sich also in ein zweidimensionales „Kantenschema" bringen, derart, daß jede Horizontalreihe die verschiedenen Schwingungszustände des Endzustandes (n' = const, n'' = 0, 1, 2 ...), jede Vertikalreihe jedoch die verschiedenen Schwingungen des Anfangszustandes (n' = 0, 1, 2 ... n'' = const) enthält. Durch Differenzbildung aufeinanderfolgender Banden hat man es also auch hier in der Hand, die beiden Terme zu isolieren und daraus die Schwingungskonstanten a und b zu ermitteln; a gibt dabei die Größe der elastischen Eigenschwingung bei unendlich kleiner Schwingungsamplitude an, b stellt ein Maß dar für die Abweichung dieser Schwingung vom Idealfall einer rein harmonischen Bindung. Betrachten wir zunächst wieder die Spektra der Hydride. Bei diesen stark unsymmetrisch gebauten und sicher sehr wenig stabilen Molekülen sind die Schwingungen höherer Quantenzahlen schwer anzuregen, so daß die Bande, die dem schwingungslosen Zustand des Moleküls (n', n'' = 0, 0) entspricht, im Spektrum bei weitem die intensivste ist. Dadurch ist nur zu häufig der Fall eingetreten, daß sich schon der einquantige Schwingungszustand (n = 1) der Untersuchung entzogen hat, ja in einigen Fällen (CaH, vielleicht auch NH und CH) scheint er sogar nicht mehr stabil zu sein, vielmehr zerfällt das Molekül bei einer derartigen Anregung schon vorher. Bei den bisher ermittelten Werten, die in Tabelle 4 und in der gleich zu erörternden Tabelle 5 zusammengestellt worden sind, zeigt sich wieder ein markanter Größenunterschied in den einzelnen Perioden: mit wachsender Ordnungszahl nehmen die Werte diesmal zu, um nach dem Passieren eines

---

[1]) H. G. Gale und S. K. Monk, Phys. Rev. **29**, 211, 1927.

[2]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **32**, 823, 1925; R. T. Birge, Nature **116**, 783, 1925.

[3]) Wegen einer quantentheoretischen Deutung dieser Intensitätsanomalie als Resonanzerscheinung siehe W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **41**, 239, 1927.

Tabelle 4[1]). Bandenformeln der Hydride.

	ν_0	a'	b'	a''	b''
H_2	99 986	2374	66,5	4264	114,4
	91 562	1327	17,5		
OH	32 422,7	3085,4	97,4	3569,8	
MgH	19 333,9	1603,5	34,75	1493,5	31,2
AlH	23 477,0	1082		1625	
CuH	23 311,1	1658,8	44,71	1903,5	37,18
AgH	29 900	1489		1693	
AuH	27 342,1	1631	80	2249,4	34,0
	38 230				
ZnH	23 263,6	—	—	1552	—
CdH	22 277,6	—	—	1374	—
HgH	24 933,9	2036,1	98,3	1304,4	101,7

Tabelle 5.

	K	*L*		*M*		
	H_2	OH	FH	MgH	AlH	ClH
a''	4260	3570	3942	1493	1625	2925
$D''_2 r''$	(5)	2,8	3,1	2,8	3,0	4,4
D''_2	—	3,45	3,72	1,88	2,10	$4{,}05 \cdot 10^5$

	N			*O*	*P*	
	CuH	ZnH	BrH	CdH	AuH	HgH
a''	1903	1552	2630	1374	2249	1323
$D''_2 r''$	2,9	2,5	4,8	2,7	4,9	2,4
D''_2	2,32	1,84	4,06	1,78	3,66	$1{,}61 \cdot 10^5$

	OH	AlH	CuH	AgH	AuH	HgH
a'	3085	1082	1659	1489	1631	2036
$D'_2 r'$	2,5	1,5	2,8	2,7	3,5	4,5
D'_2	2,81	0,98	2,04	1,90	2,35	$3{,}19 \cdot 10^5$

[1]) H_2: H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926. MgH: W. Watson, Phys. Rev. **27**, 801, 1926. AlH: G. Eriksson und E. Hulthén, ZS. f. Phys. **34**, 775, 1926. AgH, AuH: E. Hulthén, Phys. Rev. **28**, 13, 1926. AuH: E. Bengtsson, Ark. f. Mat., Astron. och Fys. **18**, Nr. 27, 1924. ZnH, CdH, R. Mulliken, Proc. Nat. Acad. of Sc. **12**, 151, 1926.

Edelgases sofort wieder, d. h. diskontinuierlich auf niedrige Werte zu fallen. Um dieses Verhalten zu deuten, wollen wir zunächst die Frage erörtern, von welchen Größen die elastische Eigenschwingung eines Moleküls überhaupt abhängt, wobei wir auch hier einen starken Einfluß des Kernabstandes feststellen werden.

Wir machen zunächst den in solchen Fällen schon häufiger angewandten einfachen Potentialansatz [1])

$$P = -e^2\left[\frac{c_1}{r^p} - \frac{c_2}{r^q}\right], \tag{3}$$

nach dem wir also das Gesamtpotential auffassen als die Summe zweier Teilgrößen, deren Deutung die folgende ist (Fig. 2). Die erste Größe stellt das Potential der anziehenden Kräfte im Molekülverbande dar. Da es sich hierbei um reine Radialkräfte handeln soll, so kann sie jedenfalls umgekehrt proportional einer zunächst beliebigen Potenz p des Kernabstandes r gesetzt werden. Dieses (negative) Potential wird dann vermehrt um einen Betrag, welcher sämtliche abstoßenden Kräfte in sich vereinigt. Auch diesen Teil haben wir so einfach wie möglich zu gestalten und lassen deshalb dieses Potential auch nur mit einer einzigen Potenz q des Kernabstandes abnehmen, es muß jedoch die Ungleichheit $q > p$ gelten. Aus Dimensionsgründen ist dann noch der Gesamtausdruck multipliziert worden mit dem Quadrat der Elementarladung e. Diese Gleichung ist aber, wie ausdrücklich hervorgehoben werden soll, nur anzusehen als möglichst einfache Ersatzformel für den tatsächlichen Potentialverlauf, als eine Art Schmiegungskurve, von der wir die vier hierfür frei verfügbaren Konstanten (c_1, c_2, p, q) jetzt ersetzen werden durch andere, spektroskopisch direkt bestimmbare Größen (r_0, a, b und D_0).

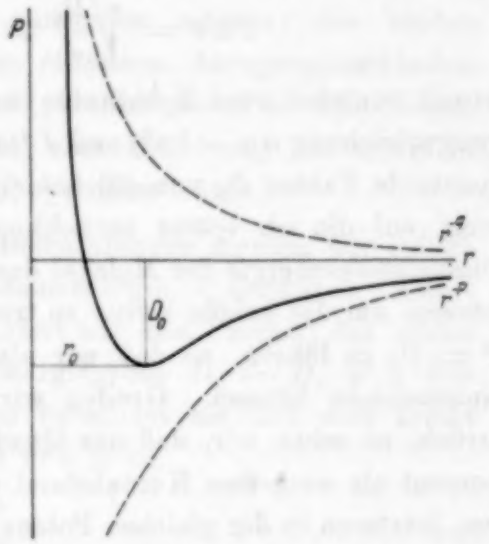


Fig. 2.

Die Gleichgewichtslage — also die Entfernung r_0 der Kerne, die durch die Kompensation der bei ihr herrschenden abstoßenden und anziehenden

[1]) Siehe z. B. Handb. d. Phys. XXII, 392, 1926 oder M. Born, Probleme der Atomdynamik, S. 132.

Kräfte bedingt ist und die daher einem Minimum der potentiellen Energie entspricht — ermittelt sich leicht zu

$$r_0^{q-p} = \frac{q \cdot c_2}{p \cdot c_1}. \tag{4}$$

Um aus (3) nun das elastische Potential zu erhalten, entwickeln wir den Ausdruck für Schwingungen mit kleiner Amplitude x ($r = r_0 \pm x$) nach Potenzen von x und finden dann

$$P = -\left(\frac{e^2 c_1 (q-p)}{r_0^p \cdot q}\right) + \frac{e^2 c_1 \cdot p\,(q-p)}{2\, r_0^{p+2}}\, x^2 \cdots \tag{5}$$

oder ganz allgemein

$$P = -D_0 + \frac{D_2}{2!}\left(\frac{x}{r_0}\right)^2 - \frac{D_3}{3!}\left(\frac{x}{r_0}\right)^3 + \frac{D_4}{4!}\left(\frac{x}{r_0}\right)^4 \cdots, \tag{6}$$

wo D_i jedesmal nur ein Produkt von D_0 und einer einfachen Funktion von p und q ist, im besonderen ist $D_2 = p \cdot q \cdot D_0$. Der Koeffizient von x^2 liefert uns bekanntermaßen sofort für die Eigenschwingung des Moleküls den Wert

$$2\pi\nu = \sqrt{\frac{D_2}{J}} = \sqrt{\frac{e^2 c_1 p\,(q-p)}{r_0^p J}}, \tag{7}$$

womit zunächst zwei Konstanten von (3) durch ν ($= a$ aus der Schwingungsgleichung $an - bn^2$) und J festgelegt werden können. Aber auch der konstante Faktor D_0 von (6) hat eine anschauliche physikalische Bedeutung, auf die ich später zurückkommen werde. Er stellt nämlich die Dissoziationsenergie der Molekel dar, d. h. die Energie, die wir aufwenden müssen, um die beiden Kerne zu trennen und in das Unendliche ($r = \infty$, $P = 0$) zu führen, so daß wir als dritte Kurvenkonstante diesen Wert hinzunehmen können. Greifen wir aber zunächst auf die Eigenfrequenz zurück, so sehen wir, daß das Quadrat derselben sowohl dem Trägheitsmoment als auch dem Kernabstand umgekehrt proportional ist, und zwar dem letzteren in der gleichen Potenz, in der das Potential der anziehenden Kräfte abnimmt. Liegt stark heteropolare Bindung [Ionenbindung][1]) vor, so können wir für die Anziehungskraft in erster Näherung das Coulombsche Gesetz ansetzen ($p = 1$); der zunächst willkürlich eingeführte Faktor c_1 bekommt dann die Bedeutung der effektiven Ladung Z_i, mit der z. B. im obigen Falle der Hydridverbindungen der Wasserstoffkern ($Z_i = 1$) angezogen wird. Mit $\varkappa = c_1 (q-p)$ erhalten wir dadurch

[1]) Zum Beispiel bei den Kristallgittern, wo die obigen Formeln mit $p = 1$ mit denen von Born und Landé abgeleiteten übereinstimmen, D_0 ist dann die Born-Landésche Gitterenergie u.

für die Eigenfrequenz den Ausdruck, den bereits Kratzer bei der Quantelung des rotierenden, anharmonischen Oszillators abgeleitet hat. Der Kratzersche Ausdruck $2\pi\nu = \sqrt{\frac{c^2\varkappa}{r_0 \cdot J}}$ hat also, wie nochmals betont werden soll, nur Gültigkeit für Ionenbindung.

Die weitere Möglichkeit, $p \geqq 2$, die der unpolaren Bindung entsprechen dürfte, ist bisher noch nicht in diesem Zusammenhang berücksichtigt worden. $p = 2$ bedeutet z. B., daß bei der Bindung infolge von Deformation der äußeren Elektronenhüllen — erzeugt etwa durch Ausbildung gemeinsamer Elektronenschalen — ein elektrisches Moment vom Betrag $e \cdot c_1$ erzielt wird, das nun, wieder am Beispiel der Hydridverbindungen erläutert, auf den Wasserstoffkern seine anziehende Kraft ausübt. Schließlich könnte noch $p = 3$ durch die Anziehung zweier solcher Dipole (Quadrupol) erklärt werden.

Nun habe ich bereits früher zeigen können, daß bei einer ganzen Reihe von Verbindungen, und zwar gerade bei denen, wo wir unpolare Bindung auch aus anderen Gründen annehmen müssen, die beiden Schwingungskonstanten a und B in den einzelnen Anregungszuständen ein und desselben Moleküls weitgehend parallel gehen in dem Sinne, daß $\nu^2 \cdot r^5$ nahezu eine Konstante bleibt, eine Beziehung, die somit in der Tat für $p \sim 3$ [siehe Gleichung (7)] sprechen würde.

Von diesen ins Einzelne gehenden Betrachtungen werden wir jedoch unabhängig, wenn wir jetzt die Dissoziationsenergie D_0 einführen. Allerdings liefert uns (7) dieselbe nur multipliziert mit dem Produkt der beiden Exponenten. Mißt man aber diese Energiegröße $D_2 = D_0 \cdot p \cdot q$ wie üblich in Frequenzeinheiten (cm^{-1}), so berechnet sie sich sehr leicht aus den spektroskopischen Konstanten a und B zu

$$D_2 = \frac{a^2}{2B}. \tag{8}$$

Diese Größe ist in Tabelle 5 und den folgenden berechnet worden, daneben auch noch $D_2 \cdot r_0$ [durch gleichzeitige Division mit $e^2/h \cdot c$ dimensionslos [1]) gemacht], da gerade dieser Ausdruck bei den Hydridverbindungen besonderes Interesse besitzt. Er ist nämlich hier eine nahezu konstante Größe. Jeder Gang mit der Ordnungszahl, den wir bei den ν-Werten noch haben feststellen können, ist verschwunden und abgesehen von

[1]) Für $p = 1$ ist sie nämlich die Größe $Z_i(q - p)$.

einigen Ausreißern entfernen sich die Werte für die einzelnen Verbindungen nicht weit vom Mittelwert 3.

Aus dieser Konstanz können wir zunächst ganz allgemein schließen, daß bei den Hydridverbindungen durch Bindung des Wasserstoffelektrons sich eine Elektronenkonfiguration gebildet hat, die allen Hydridverbindungen unabhängig vom Element und der Anzahl seiner Außenelektronen gemeinsam ist. Ferner spricht die Kleinheit dieses Wertes (vgl. z. B. Tabelle 7) durchaus nicht gegen die Besetzung dieser Elektronenschale — die im übrigen besonders stabil, d. h. edelgasförmig anzunehmen ist — mit nur zwei Elektronen, eine Ansicht, die ich aber später bei Besprechung der Elektronenenergie noch weiter stützen muß. Kennen wir neben D_2 auch noch die Dissoziationsenergie D_0, so können wir das Exponentenprodukt $p \cdot q$ unserer jetzt durch r_0, a und D_0 festgelegten Schmiegungskurve[1]) abschätzen. Auch diese Größe läßt sich unter günstigen Umständen aus spektroskopischen Messungen ermitteln[2]). Kann man nämlich die Kantenfolge eines Bandensystems, die ja ganz allgemein durch $\nu = \nu_0 + an - bn^2 + cn^3 \ldots$ gegeben ist, genügend weit bis zu ganz hohen Quantenzahlen verfolgen, so werden die Abstände der Banden immer kleiner, bis schließlich bei $\Delta\nu \to 0$ eine Häufungsstelle der Banden eintreten würde. Wie sich theoretisch leicht einsehen läßt, stellt diese Konvergenzstelle einen labilen Zustand des Moleküls dar, bei dem es bestrebt ist, sich in seine Bestandteile zu trennen. Wird das Spektrum in Absorption beobachtet, so schließt sich an diese Konvergenzstelle eine kontinuierliche Absorption an, ganz analog der Absorption an der Seriengrenze eines Linienspektrums. [Als Beispiel erwähne ich die Spektra der Halogenmoleküle[3])]. Der Abstand dieser Konvergenzstelle nun vom Anfangspunkt der Bandenserie ($n = 0$) gibt direkt die Dissoziationsenergie D_0 in Frequenzeinheiten. (Man erhält sie in Volteinheiten durch Division mit 8100.)

Unter den Hydriden zeigt nur das Quecksilberhydrid eine derartige Seriengrenze, indem hier im Endzustand der Emission die Schwingungsenergie nicht den Betrag von rund 3000 (d. h. $n' < 4$) überschreiten kann. Mit dem Werte von D_2 kombiniert, erhielte man das reichlich

---

[1]) Sie kann nach Gleichung (5) im Punkte (r_0, D_0) ersetzt gedacht werden durch eine Parabel mit dem Parameter $\frac{D_2}{4 r_0^2}$.

[2]) J. Franck, ZS. f. phys. Chemie **120**, 144, 1926.

[3]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926; R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

hohe Potenzenprodukt 52. Allerdings sind gerade bei diesem recht labil gebauten Molekül berechtigte Zweifel vorhanden, ob unsere einfache Gleichung (3) auch noch tatsächlich einen guten Ersatz für die Potentialkurve darstellt. Auf jeden Fall können wir diese Verbindung nicht wie die anderen Hydridbindungen als polar auffassen.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei den Halogenwasserstoffen. Hier sind einerseits durch Knipping[1]) die Dissoziationsenergien nach der Elektronenstoßmethode experimentell direkt gemessen worden (HCl, HBr), andererseits lassen sie sich berechnen durch einen Kreisprozeß, der über die Gitterenergien der Alkalihalogenkristalle und über bekannte Reaktionswärmetönungen führt (HF). In Volt ausgedrückt sind so die Werte HF: 16,2 Volt, HCl: 13,7 Volt, HBr: 13,3 Volt bekannt geworden, in Frequenzeinheiten also 13100, 11100 bzw. 10600 cm^{-1}. Mit den spektroskopisch bestimmten Werten von D_2 aus Tabelle 5 kombiniert erhält man dann für das Produkt $p.q$ Zahlen (HF: 2,9, HCl: 3,7, HBr: 3,8), aus denen man hier auf polare Bindung mit $p = 1$ und $q \sim 3-4$ schließen muß, ein Resultat, das wir gleich noch auf eine andere Weise bei den anderen Hydriden bestätigen werden[2]).

Von den vier Kurvenkonstanten unseres Potentialansatzes ist nämlich noch eine frei verfügbar und es liegt nahe, sie durch die bisher nicht verwendete Serienkonstante b festzulegen, wobei aber sehr wohl die Frage zu erörtern ist, ob unser Potentialansatz (3) diese definitive Festlegung auch noch gestattet. Da sich nun zeigen wird, daß nicht immer Gleichung (3) den Potentialverlauf befriedigend wiederzugeben vermag, so sei schon hier auf folgendes hingewiesen. Von unseren vier spektroskopischen ermittelbaren Konstanten widerspricht die der Dissoziationsenergie D_0 am meisten unserer Forderung, im Punkte der Gleichgewichtslage r_0 eine dem Potentialverlauf sich möglichst anschmiegende Kurve zu erhalten. Ihre Bestimmung erfordert vielmehr stets eine weitgehende Entfernung von diesem Punkte und wir sind keineswegs in der Lage, den Einfluß der Elektronenenergien bei dieser Extrapolation abzuschätzen, ganz abgesehen von der Frage, wie die beim Zerreißen der unpolar gebundenen Moleküle sicher frei werdende potentielle Energie der Bindungselektronen sich auswirkt. Ich möchte deshalb vorziehen, unsere Potentialkurve bei der Gleichgewichtslage r_0 anstatt durch a und D_0 durch a und b festzulegen, was in r_0 auf eine Schwingungskurve vierten Grades heraus-

[1]) P. Knipping, ZS. f. Phys. **7**, 328, 1921.

[2]) Bei den Halogenwasserstoffen ist auch Hund durch ähnliche Überlegungen zum gleichen Resultat gekommen. F. Hund, ZS. f. Phys. **32**, 1, 1925.

läuft. Es zeigt sich nämlich, daß zur Bestimmung von b in Gleichung (3) eine Reihenentwicklung bis zur vierten Potenz von x erforderlich wird, wie es in (6) bereits angedeutet wurde. Die näheren Rechnungen sollen hier übergangen werden. Man hat Gleichung (6) in den Ausdruck für die Gesamtenergie einzuführen und erhält dann nach bekannten Methoden aus der Quantenbedingung

$$\oint p_r dr = nh \tag{9}$$

für b den Wert[1])

$$2b = B \cdot f(p, q), \tag{10}$$

wo die Funktion von p und q gegeben ist durch[2])

$$f(p, q) = \left[\frac{11}{12} p \cdot q + \frac{1}{6}(p - q)^2 + p + q + 1\right] \tag{11}$$

Es genügt zunächst die Feststellung, daß hier bei positiven Werten von p und q auch b (das in der Schwingungsformel ja bereits mit einem negativen Vorzeichen versehen wurde) positiv sein muß, eine Forderung, die auch bei allen bisher eingeordneten Bandenspektren ohne Ausnahme erfüllt ist, und ferner, daß $pq < f(p, q)$ bleiben muß.

Betrachten wir uns daraufhin die wenigen bei den Hydridspektren zur Verfügung stehenden Werte von $f(p, q)$, so liegen sie fast durchweg bei 10 bis 13 (OH: 11,5, MgH: 11,5, CuH: 13,2 und 9,5, AuH: 10, HCl 9,2), nur HgH (30 und 38) fällt vollkommen heraus. Wir haben aber bereits gesehen, daß sich gerade diese Verbindung durch besondere Unstabilität auszeichnet[3]).

---

[1]) Siehe z. B. M. Born und E. Hückel, Phys. ZS. **24**, 1, 1923. Auch die neue Quantenmechanik dürfte an diesem Wert wenig ändern.

[2]) Die folgende kleine Tabelle diene zur Orientierung über die Größe von $f(p, q)$ für verschiedene Wertepaare:

p \ q	3	4	5	6	7	8	9
1	8,4	11,2	14,8	17,7	21,4	25,5	29,9
2	11,7	15,0	18,6	22,7	27,0	31,6	36,7
3	—	19,2	22,4	28,0	32,9	38,2	43,8
4	—	—	28,5	33,7	39,1	44,9	51,2
5	—	—	—	39,7	45,8	52,1	58,9

[3]) Die vier beobachteten Schwingungszustände des Endzustandes brauchen zu ihrer Darstellung eine vierkonstantige Formel, bei der die Größe des biquadratischen Gliedes auffällt:

$$\nu = \nu_0 - (1304{,}4\, n - 101{,}7\, n^2 + 0{,}62\, n^3 - 2{,}75\, n^4 \ldots).$$

Ähnlich dürften sich auch ZnH und CdH verhalten.

Die anderen Werte lassen sich nun gut befriedigen durch die Wertepaare $p = 1$, $q = 3$ bis 4 [$f(p, q) = 8{,}6$ bis $11{,}2$) und zeigen damit anschaulich die Leistungsfähigkeit unserer Potentialformel (3). Machen wir nämlich die ja schon früher begründete Annahme, daß der von seinem Elektron befreite Wasserstoffkern so weit von den Elektronenschalen entfernt ist (s. S. 394), daß die Bindung in erster Näherung noch polar erscheinen kann — eine Annahme, die wir z. B. bei den Oxyden nicht mehr machen können —, so führt gerade dieses Wertepaar $p = 1$, $q = 3 - 4$, das wir bei den Halogenwasserstoffen schon aus der Dissoziationsenergie erschlossen haben, mit $D_2 \cdot r_0 = Z_i(q - p) \sim 3$ in der Tat auf die zu erwartende wirksame Ladung $Z_i \sim 1$. Somit wird also bei den meisten Hydridspektren der Potentialverlauf in unmittelbarer Nähe der Gleichgewichtslage am besten charakterisiert durch den besonders einfachen Ansatz

$$P = -\frac{e^2}{r} + \frac{e^2}{q r_0}\left(\frac{r_0}{r}\right)^q.$$

($q = 3 - 4$), der lediglich aus dem Werte des Kernabstandes (Trägheitsmoments) schon eine gute Abschätzung[1]) der beiden Schwingungskonstanten a und b und der Dissoziationsenergie D_0 gestattet. Mit dieser Feststellung möchte ich die Untersuchungen über die Bindungskräfte der Hydride abschließen und die hierbei gewonnenen Formeln auch auf andere Verbindungen anwenden.

Bei den Oxyden und Nitriden, die wieder gemeinsam behandelt werden sollen, liegt ein reiches für unsere Zwecke verwendbares Zahlenmaterial vor. Allein dem Kohlenoxyd konnten vier Bandensysteme zugeschrieben werden, die teilweise durch gemeinsame Terme zusammenhängen, auch vom ionisierten Kohlenoxyd und vom BO sind drei Systeme, jedoch nur mit drei verschiedenen Termen bekannt geworden, von NO zwei vollkommen analysierte Systeme. Neben AlO, SiO und SiN, von denen nur je ein Bandensystem bekannt geworden ist, glaubte ich auch noch das von Glaser ausgemessene und bereits früher von mir eingeordnete Berylliumspektrum auf Grund seines Verhalten in die Liste der Oxyde (Tabelle 6) aufnehmen zu können, das gleiche gilt auch für die zitierten übrigen Spektren, so daß jetzt insgesamt 19 derartige Verbindungen spektroskopisch bekannt sind. Bei Betrachtung der Schwingungsfrequenzen macht sich auch hier der Einfluß von Masse und Kern-

[1]) Es ist mit $q = 4$:

$$a \sim 0{,}0834 \cdot \sqrt{\frac{B}{r_0}}, \quad b \sim 5{,}85 \cdot B, \quad D_0 \sim \frac{D_2}{4} \sim \frac{10{,}7}{r_0} \text{ Volt.}$$

Tabelle 6[1]). Bandenformeln der Oxyde und Nitride.

	ν_0	a'	b'	a''	b''	Bemerkungen
BeO	21 232	1354	8,9	1465	12,7	
BO	42 885	1268,9	10,2	1871,9	11,5	
	23 650	1250,3	11,5			
	19 235	1268,9	10,2	1250,3	11,5	
C^+O	45 637,3	1701,1	23,65	2199,1	15,47	1. Negative C-Gruppe
	20 359	1547	13,0			Kometenspektrum
	25 278	1701,1	23,65	1547	13,0	
CO	64 737	1499,3	17,24	2149,7	12,70	4. Positive C-Gruppe
	48 530	1724,8	14,47			Cameronbanden
	35 390	2264		1724,8	14,47	3. Positive Gruppe
	22 156,6	2158	76	1499,3	17,24	Ångströmbanden
CN	25 799,8	2143,9	20,25	2055,6	13,75	Violette CN-Banden
	14 430	1728,5	13,5			Rote CN-Banden
NO	44 076	2345,1	14,4	1889,0	14,0	3. Positive N-Gruppe
	45 395	1029	7,5			β-Banden d. aktiv. N
AlO	20 646,0	866,1	4,0	971,0	7,2	
SiO	42 643	844,5	5,8	1236,0	6,04	
SiN	24 234	1016,3	11,77	1145,0	6,57	
	26 676	694	3,3	1025,9	6,4	
SO	36 890	623	6	1094,6	6,3	
CaO	23 057	740	3,3	848	4	
ScO	16 561	867	8,7	967	3,8	
	16 521					
TiO	19 350	833,1	4,5	1003,5	4,5	
VO	17 424	852		1008	6	
CrO	16 520	742	9,5	891	6	
	16 500					
MnO	17 906	758,9	10,2	836,7	5,05	
SrO	24 638	516	3	648	3,9	
BaO	14 664	510	2,7	664	1,5	
BiO	22 196	410	3	530	7	

abstand auf dieselben bemerkbar, indem die Werte für die dritte Periode des natürlichen Systems der Elemente durchweg kleiner ausfallen als für die zweite Periode und die in der vierten wiederum kleiner als in der dritten Periode. Wir greifen nun diejenigen Terme heraus, bei denen Trägheitsmomentbestimmungen vorliegen, um daraus unsere Bindungskonstanten zu berechnen, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind.

[1]) BO: R. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 259, 1925; C^+O: R. Mecke, Naturw. **13**, 698, 1925; R. T. Birge, Phys. Rev. **28**, 1157, 1926; CO: R. T. Birge, Phys. Rev. **28**, 1157, 1926; NO: R. Mecke, ZS. f. Phys. **36**, 795, 1926, H. Sponer, Nature **117**, 81, 1926; von Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926, auch in Absorption gefunden; TiO: R. T. Birge, A. Christy, Phys. Rev. **29**, 212, 1927; SO, CaO, ScO, VO, CrO, MnO, SrO, BaO, BiO nach älteren Messungen von mir eingeordnet.

Tabelle 7.

	BO	CN	C^+O	CO	NO		AlO	SiN
a'	1269	2145	1701	2158	2345	1029	866	1016
$D_2' \cdot r_0'$	(3,8)	11,6	8,7	11,6	12,8	5,8	9,0	9,6
D_2'	(3,9)	11,7	8,45	12,0	13,9	4,7	6,3	7,0
$f(p, q)$	10	20,6	27,6	—	14,6	13,4	13,3	32
a''	1872	2055	2199	1499	1889		971	1145
$D_2'' r_0''$	7,0	11,3	11,1	8,1	10,7		10,4	11,8
D_2''	7,6	11,2	11,8	7,4	10,8		7,4	8,8
$f(p, q)$	10	14,5	15,2	22,5	17,0		22,5	18,0

Da wir diese Verbindungen nun nicht als polar ansehen können, so besitzt die Größe $D_2 \cdot r_0$ nicht mehr das Interesse, das sie mit der Deutung $Z_i(q - p)$ bei den Hydriden hatte, zudem nimmt hier D_2 mit einer höheren Potenz der Entfernung ab. Dies zeigt sich besonders daran, daß in den einzelnen Perioden des Systems der Elemente der Ausdruck $D_2 \cdot r_0^3$ eine bedeutend bessere Konstanz aufweist als $D_2 \cdot r_0$, worauf ich ja schon hingewiesen habe. Immerhin ist auch $D_2 \cdot r_0$ noch leidlich konstant, da die Kernabstände nach Tabelle 2 keinen größeren Schwankungen unterworfen sind; ich habe daher die $D_2 \cdot r_0$ in die Tabellen aufgenommen, um einen Vergleich mit den Hydriden zu ermöglichen.

Abgesehen vom BO, dessen Trägheitsmoment aber indirekt[1]) bestimmt worden ist, ist der Durchschnittswert 10 bis 11 also rund drei- bis viermal so groß wie bei den Hydriden. Aus dieser Tatsache schon müssen wir schließen, daß die gemeinsame Bindungsschale, die wir ja wegen der kleinen Kernabstände (Tabelle 2) hier ganz sicher annehmen müssen, mit mehr Elektronen besetzt ist als bei den Hydriden, wo dieselbe zudem noch so weit vom Wasserstoffkern entfernt war, daß die Bindung polar erschien. Über die Anzahl der Elektronen können wir allerdings aus diesen Resultaten nichts schließen. Auf Grund besonderer Überlegungen nahm Mulliken beim BO, C^+O und CN, die alle eine gleiche Anzahl von Elektronen besitzen, ferner beim CO und NO mit einem bzw. zwei Elektronen mehr und schließlich bei dem zu BO analogen AlO eine Achterschale an, während ich aus anderen Gründen annahm, daß dem Sauerstoff fünf seiner Außenelektronen verblieben und nur das sechste zur Bildung der Schale, die vielleicht eine Viererschale ist,

[1]) Aus Abstand der „Nullinie" von der Kante und dem quadratischen Gliede $C = B' - B''$ der Serienformel $\nu = \nu_0 \pm 2Bm + Cm^2$, es ist $\Delta\nu = B'/C$, ebenso erfolgte die Bestimmung für SiN.

benutzt wird. Für Homöopolarität sprechen auch die Werte $f(p, q)$, die bedeutend größer ausfallen, zudem aber auch größeren Schwankungen ausgesetzt sind, als bei den Hydriden; ein stärkerer Einfluß der Elektronenbewegung auf den Potentialverlauf der Bindungskräfte ist also unverkennbar. In Betracht kommen hier Wertepaare von p und q, die etwa zwischen $p = 2$, $q = 4$ [$f(p, q) = 15$] und $p = 3$, $q = 5$ [28] liegen, ich brauche dabei wohl nicht besonders zu betonen, daß es sich hier lediglich um eine Abschätzung der Größenordnung handelt.

Ich komme nun zur Frage der Bestimmung der Dissoziationswärme bei diesen Molekülen. Nach J. Franck[1]) hat man bei unpolarer Bindung scharf zu unterscheiden zwischen unechter und echter Bindung. Beim ersteren Fall der unechten Bindung besitzt jedes Atom des Moleküls sein eigenes Elektronensystem und die beiden Atome werden nur durch die sogenannten van der Waalsschen Kräfte zusammengehalten, die erfahrungsgemäß etwa mit der 9. bis 10. Potenz der Entfernung abnehmen. Als Beispiele für diese lose Bindungsart werden die hier nicht berücksichtigten Moleküle Na_2, Hg_2 und andere genannt. Es ist bei ihnen eine kleine Dissoziationsarbeit zu erwarten, und zwar lassen sich diese Atome durch einen adiabatischen Prozeß trennen, d. h. unser Potentialansatz dürfte genau wie bei polarer Bindung angenähert den richtigen Wert für die Dissoziationsarbeit ergeben. Anders verhält es sich aber bei der echten Bindung, wo, wie auch hier angenommen worden ist, die Atome durch gemeinsame Elektronenschalen zusammengehalten werden. Ein adiabatischer Trennungsprozeß dürfte dann nicht mehr möglich sein und so ist es auch nicht zu verwundern, daß unser Potentialansatz (3) falsche Werte für die Dissoziationsenergie liefert. Nun haben aber Birge und Sponer[2]) es sehr wahrscheinlich gemacht, daß schon die Extrapolation der zweikonstantigen Schwingungsformel $an - bn^2$ bis zur Konvergenzstelle einen guten Näherungswert für diese Trennungsarbeit liefert. Ich will diesen so gewonnenen Wert mit $[D_0] = a^2/4b$ bezeichnen. Es zeigte sich ferner, daß in den Fällen, wo die Serien weiter verfolgt werden konnten und mehr Konstanten für die Bestimmung der Konvergenzstelle zur Verfügung standen, die Werte in der Regel noch kleiner ausfielen, d. h. $D_0 < [D_0]$. Bis auf ein paar Ausnahmefälle sind die Unterschiede jedoch nicht groß. Für unsere obigen Termwerte bestimmten sie so z. B. die Dissoziationsenergien $CO \sim 4\,V$, $C^+ O \sim 9{,}82\,V$ bzw. $3{,}66\,V$,

[1]) J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.
[2]) R. T. Birge und H. Sponer, Phys. Rev. **28**, 259, 1926.

NO ~ 7,93 V. Nun steht aber die Größe $[D_0]$ mit der aus unserm Potentialansatz definierten Trennungsarbeit D_0 in der einfachen Beziehung

$$[D_0] = D_0 \frac{p \cdot q}{f(p \cdot q)} .$$

Es wurde aber bereits darauf hingewiesen, daß für p und $q < 25$ jedenfalls $pq < f(p, q)$ ist. Bei den in Betracht kommenden p- und q-Werten müßte deshalb die so extrapolierte Energie Werte liefern, die etwa 50 bis 90 Proz. zu klein ausfielen ($D_0 > [D_0]$), während in Wirklichkeit eher das Umgekehrte eintrifft. Dem Bestreben, zunächst kleinere Werte zu liefern, kommen die erweiterten Schwingungsformeln $an - bn^2 + cn^3$ zwar dadurch entgegen, daß in einigen Fällen die Konstante c positiv ausfällt, bei noch höheren Quantenzahlen überwiegen jedoch stets die höheren Potenzen und wir erhalten dadurch eine gute Angleichung von $[D_0]$ an D_0 ($D_0 \lesssim [D_0]$). Wir ersehen also, daß hier Gleichung (3) — wie erwartet — versagt, beim CO bekäme man nämlich einen Energieüberschuß von rund 1,8 — 1,3 V, bei C^+O etwa 4,6 V und bei NO etwa 3,6 — 3,2 V, der ganz zu Lasten der Elektronenenergie der gemeinsamen Elektronenschale geht. Gleiche Verhältnisse werden wir auch bei der dritten Gruppe unserer Verbindungen, den homöopolaren Elementmolekülen vorfinden, wo allerdings in einem Falle (J_2) auch unechte Bindung wahrscheinlich ist.

Das Material von 13 derartigen Molekülen ist in Tabelle 8 zusammengestellt. Ein großer Teil dieser Spektren ist in Absorption beobachtet worden, so daß von fast allen Molekülen der Normalzustand (der Zustand größter Elektronenenergie) bekannt ist, ausgenommen sind hiervon nur die Spektren von C_2, O_2^+, N_2^+ und F_2, die aber auch sehr wahrscheinlich Übergänge zum Grundzustand darstellen. Die Terme, von denen gleichzeitig Trägheitsmomentbestimmungen vorliegen, sind in Tabelle 9 nochmals gebracht und die Bindungskonstanten in der üblichen Weise berechnet. Wesentlich neue Gesichtspunkte treten hier nicht auf. Die Werte sind in der zweiten Periode, wo die meisten Trägheitsmomentbestimmungen vorliegen, mit denen der entsprechenden Oxyde durchaus vergleichbar, nur die Exponenten p und q fallen hier im allgemeinen etwas größer aus. Bei den beiden Molekülen der ersten Periode ist zu bemerken, daß beim Wasserstoff die Bestimmung des Trägheitsmoments, beim Helium[1]) die

[1]) H_2: G. H. Dieke und J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1926. S_2, Se_2, Te_2: B. Rosen, Naturw. **14**, 978, 1926. F_2: nach Messungen von H. G. Gale und G. S. Monk, Astrophys. Journ. **59**, 125, 1924. Cl_2, Br_2: H. Kuhn, ZS. f. Phys. **39**, 77, 1926 und Gisaburo Nakamura, Mem. Coll. of Sc. Kyoto Univ. **9**, 335, 1926.

Tabelle 8. Bandenformeln der Elemente.

	ν_0	a'	b'	a''	b''	Bemerkungen
H_2	99 986	2374	66,5	4264	114,4	Ultrav. Absorption des H_2
	91 562	1327	17,5			
C_2	25 951	1773,4	19,3	(1590)	—	Deslandres
	19 374			1629,9	11,7	Swanbanden
N_2	68 956	1681,4	15,2	2345,1	14,4	Absorpt. im Ultrav.
	44 214	—	—	1718,45	14,5	4. posit. N-Gruppe
	29 663	2018,7	26,05			2. „ „
	9 810	1718,4	14,5	1474,4	13,98	1. „ „
N_2^+	25 546,6	2397,7	26,2	2187,1	16,1	Negative N-Gruppe
O_2	49 359,3	708,3	13	1565,4	11,37	Ultrav. Absorption u. Rungebanden
	13 117,6	1418,9	14,05			Atmosph. Absorption
O_2^+	38 308	885,2	13,7	1859,9	16,53	Negative O-Gruppe
	16 592,2	1180,3	17,8	1026,1	11,1	Negat. rote „
S_2	31 937	(220)	—	714	2,94	Fluoresz.-Banden
Se_2	24 704	—	—	379	1,32	„
Te_2	22 937	—	—	246,2	0,53	„
F_2	17 439	(690)?	—	1071,5	9,9	
Cl_2	18 976	201,3	5,4	555,0	2,6	Absorpt.-Banden
Br_2	16 463	152	1,9	326,1	1,2	„
J_2	15 598,1	126,5	0,85	213,9	0,57	„

Tabelle 9.

	H_2	He_2	C_2	N_2	N_2^+	O_2	F_2	J_2
a'	2374	(1700)	1772	2019	2398	1419	—	126
$D_2' r'$	(0,7)	1,9	9,9	11,5	13,0	7,6	—	10
D_2''	(0,8)	2,0	9,1	11,6	13,9	7,2	—	$3{,}5 \cdot 10^5$
$f(p,q)$	(4)	—	25,4	29,5	25,3	20	—	74
a''	4260	(1780)	1628	1718	2187	1565	1071	214
$D_2'' r''$	(0,5)	1,9	9,3	10,3	12,2	8,9	7,0	14,4
D_2''	(0,9)	2,1	8,2	9,6	12,6	8,5	6,0	$6{,}2 \cdot 10^5$
$f(p,q)$	(3)	—	17	18,8	17	15,8	20,8	31

der Kernschwingung nur auf Schätzungen beruhen. Sie sind jedoch mitgeteilt worden, um zu zeigen, daß hier, wo nur zwei bzw. vier Elektronen überhaupt in Betracht kommen, die Bindungsverhältnisse ganz anders liegen. Besonders beim Wasserstoffmolekül, das für $p\,(\sim 1)$ und $q\,(\sim 2-3)$ sehr niedrige Werte liefert, dürfte unser Potentialansatz zu einfach sein.

Ein paar Worte seien noch über das Jodspektrum gesagt, das besonderes Interesse besitzt. Hier konnte die Konvergenzstelle der Banden bei der Wellenlänge λ 4995 (20 020 cm^{-1}) direkt ermittelt werden[1]). Im

[1]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

Normalzustand erhalten wir nun für $[D_0'] = \frac{a'^2}{4b'}$ den Wert 19300, für das angeregte Molekül jedoch $[D_0''] = 4690$, nach Addition der Anregungsenergie von 15600 (siehe Tabelle 8) somit 20290, beide Werte kommen also der wahren Dissoziationsenergie sehr nahe, die nach den Untersuchungen von Franck[1]), Dymond[2]) und Kuhn[3]) bekanntlich ein normales und ein zum metastabilen $2\,^2P_1$-Zustand angeregtes Atom liefert. Die Funktion $f(p, q)$, aus b und dem Trägheitsmoment berechnet, liefert zwar für p und q Werte ($p = 4 - 5$, $q \sim 6$), die größer als bei den anderen Molekülen sind, die aber immerhin noch für die Dissoziationsenergie aus D_2 berechnet einen Überschuß von rund 0,5 V über 2,47 V ergeben (24000 = 3 V). Anders ist es aber beim angeregten Zustand, der der unechten Bindung schon sehr nahe kommen dürfte. Schon die Funktion $f(p, q) = 74$ läßt hier auf sehr hohe Potenzen ($p \sim 7$, $q \sim 9$) schließen, Werte also, die mit der unechten Bindung verträglich sind. Ebenso fällt hier die Dissoziationsenergie, aus D_2 berechnet, nur etwas mehr als 0,1 V größer aus (nämlich 5400 + 15600 = 21000 = 2,59 V). Es bleibt abzuwarten, ob in anderen Fällen, wo auch unechte Bindung wahrscheinlich ist (Na_2, K_2), eine ähnliche gute Übereinstimmung erreicht werden kann.

Nachdem wir nun die Gesetze der Bindung an einer Reihe von gut untersuchten Spektren der verschiedenartigsten Verbindungen studiert haben, möchte ich jetzt noch das Zahlenmaterial einer kurzen Diskussion unterziehen, das schon häufiger (Olmsted, Datta u. a.) zur Auffindung von Beziehungen zwischen den Spektren nahverwandter Verbindungen benutzt worden ist, nämlich das recht umfangreiche Material der Halogenverbindungen, das in letzter Zeit noch wesentlich ergänzt werden konnte. Trägheitsmomentbestimmungen liegen, abgesehen von den Halogenwasserstoffen und den Halogenmolekülen F_2 und J_2 hier jedoch nicht vor. Tabelle 10 bringt zunächst das Material der Erdalkalifluoride und der Kupferhalogenverbindungen.

Die Spektra der Erdalkalifluoride haben alle ein ganz charakteristisches Aussehen, das bisher leider zu falschen Serieneinordnungen der Kanten Veranlassung gegeben hat. Es seien deshalb einige Bemerkungen über diesen Spektraltypus hier eingeflochten. Die richtige Analyse dieser Bandensysteme zeigt nämlich, daß die Kernschwingungen des Anfangs-

[1]) J. Franck, ZS. f. phys. Chem. **120**, 144, 1926.
[2]) E. Dymond, ZS. f. Phys. **34**, 553, 1925.
[3]) H. Kuhn, l. c.

Tabelle 10[1]). Bandenformeln der Halogenide.

	ν_0	a'	b'	a''	b''
BeF	33 217,5	1156,1	8,4	1252,6	10,2
MgF	27 825,5	713,5	3,80	684,1	3,70
CaF	16 559	588,1	2,93	582,4	2,75
	16 485				
SrF	15 356,3	504,6	2,22		
	15 076,6			497,7	1,85
	17 302,6	487,1	1,91		
BaF	19 997,3	452,9	1,75	465,0	1,85
CuF	20 270,0	641,0	4,15	617,8	3,78
	19 752,9	647,1	3,70	612,4	3,58
	17 556,7	638,7	3,62		
CuCl	25 281,4	(371)	—		
	23 071,2	401,6	1,05		
	22 961,7	393,4	1,87	415,6	1,60
	20 626,0	397,5	1,68		
	20 479,7	398,5	1,5		
	18 997,7	408	2		
CuBr	23 452,4	294,3	1,25		
	23 029,3	282,7	1,18	313,6	0,90
	20 489,3	294,4	0,94		
CuJ	23 982,7	228,9	1,00		
	22 929,7	211,4	0,93		
	21 851,4	230,2	0,78	264,3	0,76
	21 748,3	243,4	2,18		
	19 707,7	211,8	2,26		
SnCl	31 262,5	431,3	1,2	353,5	1,0
	33 622,6			351,4	1,2

und Endzustandes nur sehr wenig voneinander verschieden sind. Dies hat dann zur Folge, daß die Banden zu typischen Gruppen mit $n' - n'' = \text{const}$ zusammentreten. Diese engen Bandengruppen weisen außerdem auch noch eine sehr hohe Gliederzahl auf (bis zu 30 gemessene Kanten), und dieses Verhalten gab dann Veranlassung, die Kanten einer solchen Gruppe fälschlicherweise zu einer Serie zusammenzufassen, während in unserem Kantenschema die Diagonalen $n' - n'' = \text{const}$ sind. Erschwerend kommt nun noch der Umstand hinzu, daß bei diesen Systemen die Hauptdiagonale $n' - n'' = 0$ bei weitem die intensivste ist und die Intensität der Nebendiagonalen $n' - n'' = \pm 1, 2 \ldots$ schon so weit abgenommen hat, daß

[1]) CuF–CuJ: R. Ritschl, Diss. Bonn 1927; für CuJ siehe auch R. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 1, 1925. SnCl: W. Jevons, Proc. Roy. Soc. **110**, 365, 1926.

sie teilweise der Beobachtung entgangen sind. Dadurch ist aber die Einordnung nicht in allen Fällen auf Grund der bisher bekannt gewordenen Messungen eindeutig festgelegt. Immerhin konnte ich eine ganze Reihe von Bandensystemen dieser Verbindungen einordnen [1]), muß es mir aber aus Raummangel versagen, das ausführliche Zahlenmaterial hier mitzuteilen. Ich beschränke mich daher auf die Wiedergabe der Kantenformel in der üblichen Gestalt. Bei den übrigen Erdalkalihalogenverbindungen reichten die Messungen von Olmsted [2]) leider nicht aus, um eine sichere Einordnung vorzunehmen. Es gelang nur, die ungefähre Größe der Kernschwingungen zu bestimmen, die deshalb auch nur in der Tabelle 11, die diese Werte für die Endzustände sämtlicher bekannt ge-

Tabelle 11. Kernfrequenzen der Halogenide.

	Hal.	H	Cu	Ca	Sr	Ba
F . . .	1070	3942	618	582	498	465
Cl . . .	570	2925	415	360	301	289
Br . . .	326	2630	314	281	215	192
J . . .	214	—	264	241	171	—

wordenen Halogenverbindungen enthält, Aufnahme gefunden haben. Diese Tabelle soll nämlich zeigen, wie in jeder Reihe bei wachsendem Molekulargewicht und wachsendem Kernabstand die Kernschwingungsfrequenzen abnehmen, sie soll aber auch den Ausgangspunkt bilden für die Erweiterung einer von Rosen [3]) zuerst erwähnten empirischen Regel. Für die Sauerstoffgruppe (siehe Tabelle 8) zeigte er nämlich, daß das Produkt aus Ordnungszahl und Kernschwingungsfrequenz nahezu konstant ist. Auf heteropolare Verbindungen angewandt, läßt sich nun diese Regel zwanglos dahin erweitern, daß man an Stelle der Ordnungszahl das geometrische Mittel beider Ordnungszahlen $\sqrt{Z_1 \cdot Z_2}$ wählt; will man aber noch die Kernschwingungsfrequenzen auf gleiche Masse reduzieren, so kann man die Beziehung unter Benutzung der Tatsache, daß das Atomgewicht ungefähr das Doppelte der Ordnungszahl beträgt, leicht umformen in die Formel

$$\nu \cdot \sqrt{\mu} \cdot \sqrt{Z_1 + Z_2} \sim \text{const.}$$

[1]) Nach Messungen von S. Datta l. c., P. Leopold, Diss. Bonn 1912; H. George, Diss. Bonn 1913; P. Jechel, Diss. Bonn 1907; T. Rösch, Diss. Bonn 1906.

[2]) Olmstedt, l. c.

[3]) B. Rosen, Naturw. **14**, 978, 1926.

Tabelle 12.

	Hal.	H	Cu	Ca	Sr	Ba		
F . . .	1,40	1,22	1,43	1,12	1,35	1,52	O_2	1,77
Cl . . .	1,38	1,20	1,33	0,95	1,12	1,30	S_2	1,62
Br . . .	1,71	1,52	1,49	1,07	1,18	1,28	Se_2	1,97
J . . .	1,74	—	1,54	1,13	1,17	—	Te_2	1,99
	1,56	1,31	1,45	1,07	1,21	1,37		1,84

Tabelle 12 bringt die Zahlenwerte für diese Formel in Einheiten von $10^5\,\mathrm{cm}^{-1}$. Wenn man keine allzuhohen Ansprüche stellt, so ist die Konstanz befriedigend erfüllt, und diese rein empirische Regel dürfte in den Fällen, wo es sich bei der Untersuchung von Bandensystemen um die Abschätzung der zu erwartenden Schwingungsfrequenzen handelt, recht brauchbare Dienste leisten. Eine theoretische Deutung kommt ihr nur insofern zu, als sie eben aussagt, daß die Kernabstände in den einzelnen Gruppen mit wachsender Ordnungszahl (siehe hierzu Fig. 3) zunehmen.

Zum Schlusse dieses Abschnitts möchte ich noch auf einen Vergleich hinweisen, der uns in einigen Fällen eine recht genaue Bestimmung der Trägheitsmomente ohne nähere Bandenanalyse gestattet. Bei den beiden Halogenmolekülen F_2 und J_2 fanden wir für D_2 die beiden wenig voneinander abweichenden Werte von 6,0 und $6{,}2 \cdot 10^5$ (siehe Tabelle 9); wir gehen also sicher nicht viel fehl, wenn wir für die beiden zwischen ihnen liegenden Moleküle Br_2 und Cl_2 die gleichen Werte ($\sim 6{,}1$) annehmen, die uns aber nun in Kombination mit der bekannten Schwingungsfrequenz für Cl_2 den Kernabstand 1,93 und für Br_2 einen solchen von $2{,}26 \cdot 10^{-8}$ cm liefert, Werte, die sicherlich bis auf wenige Prozente richtig sind. Etwas unsicherer fällt die Abschätzung bei der Sauerstoffgruppe aus, da hier immerhin eine Extrapolation des Wertes von $D_2 \sim 8{,}0 \cdot 10^5$ für Sauerstoff notwendig ist. Sie liefert die Werte S: 1,81, Se: 2,20, Te: $2{,}28 \cdot 10^{-8}$ cm. Auch für das noch unbekannte HJ-Spektrum kann man den Kernabstand mit einiger Wahrscheinlichkeit auf Grund der obigen Beziehungen zu $1{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm abschätzen. Diese Abschätzungen lassen sich nun mit anderen Bestimmungen von Molekülgrößen vergleichen. So kann man z. B. aus dem Molekularvolumen unter der Annahme der dichtesten Kugelpackung ein Maß für den Radius der Wirkungssphäre eines Moleküls bekommen $\left(\varrho = 1{,}326 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{M}{s}}\ \mathrm{cm}\right)$, einer Größe, die bis zu einem gewissen Grade dem Radius der äußersten,

Tabelle 13.

F^-	Cl	Br^-	J^-	Bemerkungen
0,75	0,95	1,02	1,14	ϱ aus Kristallgitter (1.)
HF	**HCl**	**HBr**	**HJ**	
0,92	1,26	1,41	(1,55)	r_0 aus Trägheitsmomenten (2.)
NaF	**KCl**	**RbBr**	**CsJ**	
2,32	3,14	3,43	3,71	d aus Kristallgitter (5.)
F_2	Cl_2	Br_2	J_2	
1,93	2,12	2,23	2,43	ϱ aus Molekularvolumen (3.)
1,35	1,93	2,26	2,66	r_0 aus Trägheitsmomenten (4.)
O_2	S_2	Se_2	Te_2	
1,80	2,08	2,16	2,28	ϱ aus Molekularvolumen
1,21	1,81	2,20	2,63	r_0 aus Trägheitsmomenten

gemeinsamen Elektronenhülle gleichgesetzt werden kann. Tabelle 13, in der diese Zahlen mit enthalten sind, lehrt nun, daß dieser Wirkungsradius zunächst größer als der Kernabstand ist, bei Br_2 bzw. Se_2 diesem gleich und beim J_2 und Te_2 jedoch kleiner wird. Bei diesen großen Molekülen überwiegen eben die Elektronenhüllen der beiden Einzelatome. Das gleiche Bild finden wir dann auch bei den Radien der Ionen, die aus Kristalluntersuchungen und nach anderen Methoden erschlossen werden können. Auch hier ist der doppelte Wert des Ionenradius (Tabelle 13) bei den leichten Elementen größer, bei Br_2 und J_2 jedoch schon kleiner als der Kernabstand. Die Kristalle stark polarer Verbindungen (z. B. die Alkalihalogene) hingegen weisen beträchtlich größere Kernabstände auf. Die Fig. 3 dürfte für die siebente Gruppe den Gang all dieser molekularen Größen noch deutlicher zeigen. Dort sind graphisch als Funktion der Ordnungszahl dargestellt worden: 1. die Werte für die

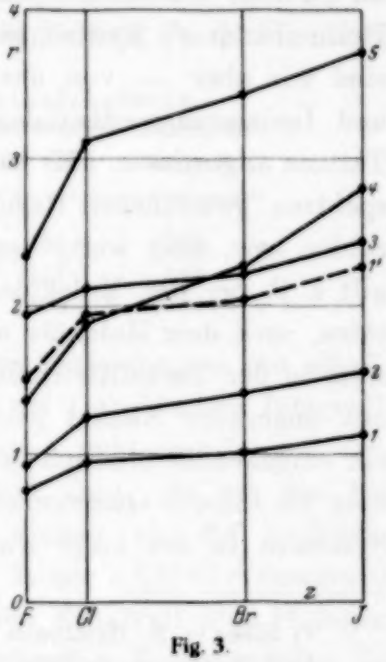


Fig. 3.

Ionenradien, aus Kristalluntersuchungen erschlossen (Kurve 1′ gibt den doppelten Wert); zum Vergleich hierzu 2. die Kernabstände in den Halogenwasserstoffverbindungen, 3. die Radien der Wirkungssphären ϱ, 4. die Kernabstände a bei den Halogenmolekülen selbst, und schließlich 5. noch die Kernabstände in denjenigen Kristallen der polaren Alkalihalogenverbindungen, die zwei nahezu gleich große Atome aufweisen (NaF, KCl, RbBr, CsJ). Im Zusammenhang mit diesen Kurven möchte ich auch auf ähnliche Untersuchungen von Grimm[1]) hinweisen. Schließlich sei noch ein Punkt kurz berührt. Der vollkommen analoge Gang zwischen Molekularvolumen und Kernabstand in den beiden Gruppen O—Te und F—J zeigt zwar zunächst, daß unsere Abschätzungen der Kernabstände richtig sein dürften; er macht es aber auch überaus wahrscheinlich, daß in der bekannten „Atomvoluminakurve" die aufsteigenden Äste bei den Nichtmetallen auf molekulare Eigenschaften derselben zurückzuführen sind und nicht etwa auf direkte Atomeigenschaften im Gegensatz zu den fallenden Ästen bei den Metallen.

3. Elektronenenergien der Molekel. Von den Energien der einzelnen Elektronenbahnen, deren Differenzen bekanntlich die Lage der Bandensysteme im Spektrum festlegen, kennen wir bisher nur in zwei Fällen die absoluten Größen. Es sind nämlich sowohl bei einigen Serien im zweiten Wasserstoffspektrum[2]) als auch bei einer ganzen Reihe von Heliumbanden[3]) Rydbergserien gefunden worden, in allen anderen Fällen sind wir aber — von der Bestimmung der Termwerte aus Anregungs- und Ionisierungspotentialen abgesehen — lediglich auf Differenzen von Termen angewiesen. Es hat sich aber gezeigt, daß wir die bei den Atomspektren gewonnenen Regeln über Termmultiplizitäten, innere Quantenzahlen usw. auch weitgehend bei den Molekülspektren wiederfinden. So gilt z. B. bei den Molekülen der bekannte Wechselsatz[4]) der Multiplizitäten, nach dem Moleküle mit einer geraden Anzahl von Außenelektronen stets in der Termdifferenzierung eine ungerade Multiplizität besitzen, die mit ungerader Anzahl jedoch eine gerade Multiplizität. Ferner liefert ein eingehendes Studium der Feinstruktur eine Reihe von Anhaltspunkten über die inneren Quantenzahlen, so daß man bei einer großen Anzahl von Systemen in der Lage war, die Termbezeichnung (^1S, ^1P, ^1D ...) anzu-

---

[1]) Siehe z. B. Handbuch der Physik XXII, 490 ff.; XXIV, 466 ff., 1926 u. a.

[2]) J. Sandeman, Proc. Roy. Soc. (A) **110**, 326, 1926.

[3]) W. E. Curtis und R. G. Long, Proc. Roy. Soc. **108**, 513, 1925; siehe auch R. Mulliken, Proc. Nat. Acad. of Sc. **12**, 158, 1926.

[4]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **28**, 261, 1924.

geben. Da ich aber auf letzteren Punkt nicht eingehen will, so sei hier lediglich auf die diesbezüglichen Arbeiten von R. Mulliken[1]) verwiesen. Was aber die Art und Größe der Termmultiplizitäten anbetrifft, so dürfte eine Zusammenstellung des vorliegenden Materials unter dem eingangs erwähnten Gesichtspunkt, Zusammenhänge mit dem periodischen System der Elemente aufzufinden, von Interesse sein und uns auch einen Fingerzeig geben über die Art der Bindungskräfte im Molekülverbande.

Bekanntlich führt man ja bei den Atomen in vielen Fällen die Termaufspaltung mit Hilfe der Modellvorstellung einer sogenannten Richtungsquantelung darauf zurück, daß das Leuchtelektron auf seiner Bahn auf verschiedenen Wegen in das Innere des Elektronenverbandes hereintaucht und sich dort in der Nähe der L- bzw. K-Schale den für die Aufspaltung der Terme maßgebenden Energiebetrag holt. Diese Modellvorstellung kann man aber ganz sinngemäß auf die Moleküle anwenden, nur muß man dann berücksichtigen, daß wir es hier mit zwei Kraftzentren, jedes mit einem eigenen Elektronensystem ausgerüstet, zu tun haben und daß deshalb das Leuchtelektron die in Betracht kommenden Energieanteile entweder nur von dem einen Atom sich holt oder aber von beiden.

Ein Beispiel zum letzteren Falle, wo also die Aufspaltungen von beiden Molekülkomponenten abhängig sind, habe ich bereits früher[2]) bei den Erdalkalihalogenen mitteilen können. Die Tabelle 14 sei hier noch

Tabelle 14. Dubletts der Erdalkalihaloide.

	Ca ($Z_i = 17{,}3$)	Sr (31)	Ba (50)
Cl ($Z_i = 15$) . . .	76,3	156	389
Br (34,5)	219	321	545
J (51)	426	554	756

einmal wiedergegeben. Wir haben es bei diesen Verbindungen mit alkaliähnlichen Dubletts zu tun, die vollkommen der Landéschen Intervallregel gehorchen, d. h. die Aufspaltung der Terme geht parallel mit dem Quadrat der effektiven Ordnungszahl Z_i, einer Zahl, die um die Abschirmungskonstante s der L-Schale (~ 4) kleiner als die wirkliche Ordnungszahl ist. Die Aufspaltung setzt sich ferner additiv zusammen aus den Aufspaltungen der beiden Komponenten Erdalkali plus Halogen. Was die gegenseitige Lage der sich entsprechenden Bandensysteme im

[1]) R. Mulliken, Phys. Rev. **28**, 481, 1202, 1926.
[2]) R. Mecke, Naturw. **13**, 755, 1925.

Spektrum anbetrifft, so finden wir die auch in vielen anderen Fällen (z. B. bei den Halogenen) schon beobachtete Regel wieder bestätigt, daß sich das Spektrum mit wachsendem Molekulargewicht nach längeren Wellenlängen (kleineren Frequenzen) zu verschiebt, und zwar gilt dies wieder für beide Komponenten getrennt. Fig. 4, in der die Lagen der Nullkanten ($n', n'' = 0, 0$) im Frequenzspektrum aufgetragen sind, soll dieses

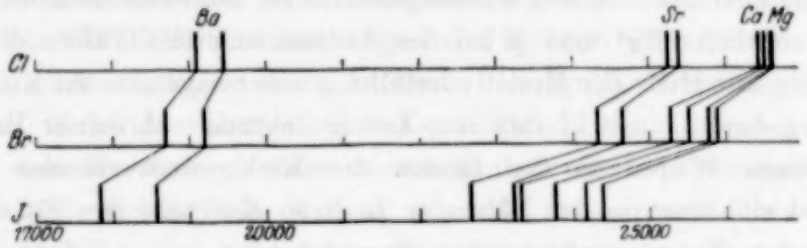


Fig. 4.

veranschaulichen. Es enthält auch noch die Werte für die Magnesiumhaloide, wo sich infolge von mangelnden Messungen die Dublettaufspaltungen nicht genau festlegen ließen. Es sieht hier jedoch so aus, als ob diese Verbindungen zum zweiten Falle gehörten, nach dem das Leuchtelektron also nur in das Elektronensystem des einen Atoms (Halogen) eintaucht. Dieser letztere Fall liegt sicher vor bei den Fluoridverbindungen (Tabelle 15), die keineswegs, was Lage der Banden und Größe der Aufspaltungen anbetrifft, in das obige Seriensystem hereinpassen. Hier wirkt

Tabelle 15. Dubletts der Erdalkalifluoride.

	Mg F	Ca F	Sr F	Ba F
$\Delta\nu$	22	74,0	279,6	660
	Na	**K**	**Rb**	**Cs**
$\Delta\nu$	17,2	57,7	237,6	554,1
$\Delta\nu_{red.}$ . . .	27	82	284	665

das Fluoratom auf die Aufspaltung nicht ein, eine Tatsache, die besonders beim Mg und Ca dadurch noch erhärtet wird, daß die Schwingungsdifferenzen fast vollkommen mit denen der entsprechenden Hydride übereinstimmen (siehe Tabelle 16). Der Gang mit der effektiven Ordnungszahl Z_i bleibt jedoch auch hier wie in allen bisher gefundenen Beispielen erhalten. Für diese Kategorie der Bindungen hatte ich schon bei anderer Gelegenheit[1]) den spezialisierten Verschiebungssatz aufgestellt, daß

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **36**, 795, 1926; Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **7**, 18, 1926.

Tabelle 16. Dubletts der Hydride.

	Mg H	Ca H	Zn H	Cd H	Hg H
$\Delta\nu$	(22)	79,9	330,4	1001,0	3683,2
	Na	**K**	**Cu**	**Ag**	**Au**
$\Delta\nu$	17,2	57,7	248,4	919,9	3815,5
$\Delta\nu_{red.}$	27	82	357	1040	3910

die Aufspaltung fast genau gleich der im Linienspektrum des vorhergehenden Elements ist. Die Deutung dieses Satzes ist einfach: Durch Bindung scheidet e i n e s der äußeren Valenzelektronen in seiner Wirkung auf die Aufspaltung aus und dadurch nimmt das betreffende Atom (im obigen Falle also das Erdalkaliatom) den Charakter des vorhergehenden Atoms an (Alkali), mit dem einzigen Unterschied, daß seine effektive Ordnungszahl um etwa eine Einheit größer ist. Deshalb sind auch beim Vergleich der Aufspaltungen dieselben stets auf gleiche Ordnungszahl zu reduzieren. Führt man aber diese Reduktion durch (da die effektiven Ordnungszahlen aus der Analyse der Linienspektren bekannt sind, kann dieses ohne Schwierigkeiten geschehen), so ist die Übereinstimmung so gut, daß das Verhältnis von Aufspaltung im Linienspektrum zur entsprechenden Aufspaltung im Bandenspektrum fast durchweg 1,05 beträgt, also bei den Linienspektren nur unwesentlich größer ausfällt. Diesem Satze folgen nun alle bisher bekanntgewordenen Aufspaltungen der Hydridspektren, bei denen die Verhältnisse wieder am einfachsten liegen. Das Wasserstoffatom besitzt ja nur ein Elektron und damit kommt eine dem Wasserstoffatom zufallende Aufspaltung nicht in Betracht. Ich führe zunächst die Beispiele an. Aus der zweiten Vertikalreihe des periodischen Systems sind es fünf Spektra, die alkaliähnliche Dublettaufspaltungen liefern, sie sind in Tabelle 16 zusammengestellt worden, zusammen mit den entsprechenden Alkalidubletts ($2\,p_i$-Terme). Die Hydride der ersten Vertikalreihe — Cu H, Ag H und Au H — liefern nur Singuletts, so daß hier der Vergleich nicht durchführbar ist; dasselbe gilt naturgemäß auch für die Halogenwasserstoffe der siebenten Reihe, wo die Elektronenenergien nicht angeregt werden. Ein beachtenswertes Material finden wir aber wieder bei den Hydriden der drei aufeinanderfolgenden Elemente C, N und O. Der Wechselsatz ist selbstverständlich erfüllt; C H und O H liefern Dubletts, N H hingegen Tripletts. Die Feinstruktur der Banden ist hier von dem sogenannten Typus II, d. h. die Aufspaltungen nehmen mit wachsender Rotationsquantenzahl beträchtlich ab[1]), so daß zur genauen Feststellung

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217, 1925.

der Elektronenenergieaufspaltungen auf die kleinstmögliche Laufzahl (hier $m = 2$) extrapoliert werden muß. Figur 5 zeigt den Verlauf der Aufspaltungen als Funktion der Rotationsquantenzahlen. Tabelle 17 gibt die so gefundenen Werte und den Vergleich mit denen der vorhergehenden Elemente B, C und N, die einer Arbeit von Millikan und Bowen[1]) entnommen werden konnten. Auch hier ist die Übereinstimmung durchaus befriedigend.

Tabelle 17.

	CH	NH		OH
$\Delta\nu$	19	25	36	126,6
	B	C		N
$\Delta\nu$	15,5	16	29	85,3
$\Delta\nu_{red.}$ . . .	25	22	39	138

Diese Gesetzmäßigkeiten haben nun die folgenden Konsequenzen: Nach den Überlegungen des vorigen Paragraphen wissen wir, daß der Wasserstoff sein Elektron zur Bindung abgibt, die Bindung erschien ja polar. Wenn nun aber auch das andere Element ein Elektron zum gleichen Zwecke abgibt, so bleibt nur der Schluß übrig, daß beide Elektronen eine gemeinsame, edelgasartige (d. h. vollkommen mit Elektronen besetzte und impulslose) K-Schale bilden. Hiermit steht auch die Tatsache gut im Einklang, daß in den beiden bisher bekannt gewordenen Fällen, wo die Verbindung nur eine derartige impulslose Schale ohne sonstige Valenzelektronen besitzen kann, nämlich beim zweiten Wasserstoffspektrum und beim NaH, die Spektra in der Tat ganz den Charakter von Edelgasspektren besitzen. Es sind „Vielliniespektren", in denen die Termaufspaltungen hinter den Serien zurücktreten.

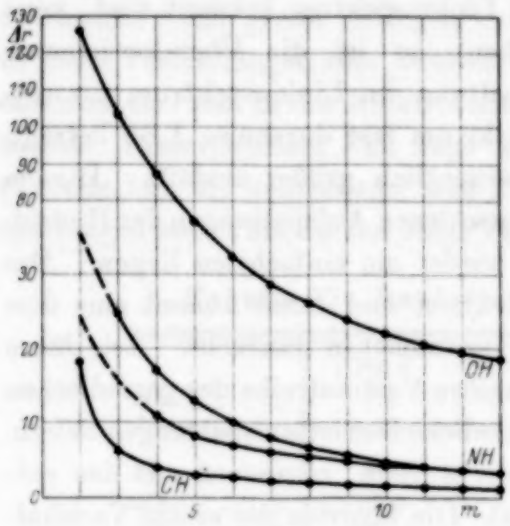


Fig. 5.

Genau so wie ich nun aus der Gleichheit der Aufspaltungen von MgH und MgF bzw. CaH und CaF geschlossen habe, daß nur die Tauch-

[1]) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. **26**. 318, 1925; I. S. Bowen, Phys. Rev. **29**, 231, 1927.

bahn in das eine Atom (Mg bzw. Ca) in Betracht kommt, habe ich auch früher schon[1]) auf die Gleichheit der Aufspaltungen von BO ($\Delta\nu = 126$) C^+O (126) und NO (120) mit OH (126,6) hingewiesen und dieselbe deshalb dem Sauerstoff zugewiesen. Für die Bindungsschale kämen in diesen Fällen dann vier Elektronen (BO und C^+O) oder sechs Elektronen (NO) in Betracht. Mulliken[2]) hingegen nimmt aus anderen Gründen hier alkaliähnliche Struktur (Achterschale bei BO und C^+O) oder Aluminiumähnlichkeit (bei NO) an, so daß ich die Entscheidung dieser Frage noch offen halten will.

Zum Schlusse dieser Ausführungen möchte ich noch einen Fall bringen, der zwar noch nicht restlos gedeutet werden kann, der aber gut das Additionsgesetz erläutert, das gilt, wenn die Aufspaltungen von beiden Komponenten abhängen. Es sind dies die kürzlich von Ritschl[3]) näher untersuchten Bandensysteme der Kupferhalogenide. Nach dem Wechselsatz sind hier Tripletts zu erwarten, was tatsächlich zutrifft. Das langwellige $\Delta\nu$ dieser Tripletts zeigt nun eine Abhängigkeit sowohl vom Kupferatom als auch vom Halogen, das andere kurzwellige jedoch nur vom Halogenatom allein, und zwar vom gleichen Betrag, der auch in der ersten Aufspaltung neben der des Kupferatoms mitenthalten ist. Zieht man also die eine Schwingungsdifferenz von der anderen ab, so bekommt man die auf das Kupferatom zurückzuführende Aufspaltung, die für alle Verbindungen innerhalb der durch Störungen zulässigen Grenzen recht gut konstant bleibt (siehe Tabelle 18). Bei der Fluorverbindung

Tabelle 18. Tripletts der Kupferhaloide.

	CuF	CuCl	CuBr	CuJ
$\Delta\nu_1$	2196	2335	2540	3221
$\Delta\nu_2$	—	110	423	1053
$\Delta\nu_1 - \Delta\nu_2$	2196	2225	2117	2168

dringt wieder das Leuchtelektron nicht in die Wirkungssphäre des Fluoratoms ein, so daß wir hier nur die Aufspaltung des Kupferatoms allein vorfinden, und diese relativ große Aufspaltung (2180) ist wieder durchaus vergleichbar mit der des vorhergehenden Elements (Ni), das sich auch

[1]) R. Mecke, ZS. f. Phys. **36**, 795, 1926.
[2]) R. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925; **28**, 481, 1926.
[3]) R. Ritschl, Diss. Bonn 1927, für CuJ siehe auch R. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 1, 1925.

durch große Termaufspaltungen[1]) auszeichnet (2216). Die Lage der Nullbanden (n', $n'' = 0, 0$) im Frequenzspektrum zeigt Fig. 6[2]). Man sieht, daß sich bei Cl, Br und J die Lage nicht sehr verschiebt, die mittlere Komponente hat vielmehr in allen drei Spektren fast genau die gleiche Lage beibehalten, nur bei der Fluorverbindung tritt eine größere Verschiebung nach Rot zu ein. Diese letztere Tatsache, die wieder beweist, daß die Fluorverbindungen eine gewisse Sonderstellung unter den Halogenverbindungen einnehmen, kann auch bei anderen Halogeniden beobachtet werden. Was nun die energetische Deutung der Tripletts anbetrifft, so zeigt eine genaue Untersuchung über den Gang der Oszillations-

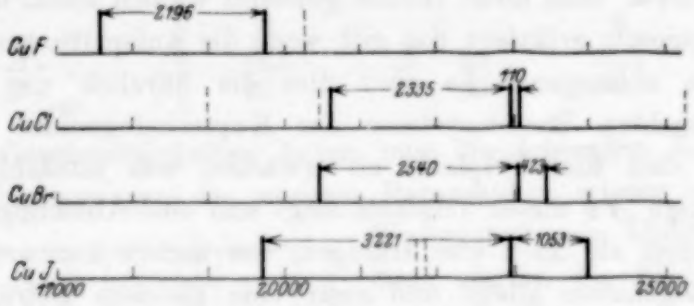


Fig. 6.

schwingungen, die hier jedoch nicht mitgeteilt werden soll, daß in jeder der drei Verbindungen (wegen CuF siehe die Arbeit von Ritschl) alle Bandensysteme jedesmal den gleichen Endzustand besitzen, während die Anfangszustände kleine, aber deutliche Unterschiede aufweisen. Danach müßten wir also die Tripletts dem angeregten Zustand des Moleküls zuschreiben und den Grundterm als einfach annehmen. Zwingend ist aber diese Schlußfolgerung keineswegs und es kommen sehr wohl noch andere Deutungsmöglichkeiten in Betracht.

4. Zusammenfassung. Die Resultate der vorliegenden systematischen Übersicht über den Aufbau der Bandenspektra seien jetzt, wo das Material im einzelnen diskutiert worden ist, noch einmal kurz zusammengefaßt, um auf einige allgemeine Gesichtspunkte aufmerksam machen zu können, die die Untersuchung der Spektren künftig bedeutend erleichtern dürften. In den drei vorhergehenden Paragraphen ist es mir möglich gewesen, ein Material von **68** verschiedenen Molekülverbindungen mit zusammen **100** verschiedenen Bandensystemen zusammenzustellen, die zum

---

[1]) K. Bechert und L. A. Sommer, Ann. d. Phys. **77**, 351, 1925.

[2]) Die von R. Ritschl noch gemessenen anderen Bandensysteme, die sich nicht ohne weiteres energetisch deuten lassen, sind in der Figur gestrichelt gezeichnet.

überwiegend größeren Teil unter Zuhilfenahme der verfügbaren Messungen neu berechnet wurden. Um nun ihre Eigenschaften mit ihrer Stellung im periodischen System der Elemente vergleichen zu können, wurden diese 68 Verbindungen zunächst in die vier folgenden Hauptgruppen unterteilt: 1. Hydridverbindungen (17 Verbindungen). 2. Oxyde und Nitride (19 Verbindungen). 3. Moleküle der Elemente (14 Moleküle). 4. Halogenverbindungen (18 Verbindungen). In diesen vier Gruppen wurden jetzt miteinander verglichen: 1. die Kernabstände, 2. die Eigenfrequenzen der Kernschwingung und 3. die Aufspaltungen der Elektronenterme.

Die Kernabstände folgten weitgehend dem Schalenbau der Atome, d. h. an denjenigen Stellen im periodischen System, wo die Edelgase stehen, treten jedesmal Diskontinuitäten in der $r - Z_i$-Kurve auf. Besonders eindrucksvoll kam dies bei den Hydriden zum Ausdruck, wo die Kurve so regelmäßig ist, daß es hier ein leichtes sein dürfte, die Kernabstände bei noch unbekannten Spektren bis auf etwa $\pm$ 5 Proz. genau im voraus zu bestimmen. Aber auch bei den anderen Verbindungen ist dieses bis zu einem gewissen Grade noch möglich, liegen doch bei den Oxyden, Nitriden und den Elementmolekülen der zweiten Periode (Li — Ne) die Werte durchweg zwischen 1,0 und $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm, während sie in der dritten Periode (Na — A) in der Nachbarschaft von $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ cm zu suchen sind. Ja sogar eine vorsichtige Extrapolation (evtl. unter Zuhilfenahme der Kernschwingungen) auf die anderen Perioden dürfte noch möglich sein.

Ganz ähnliche Beziehungen zeigten sich nun auch bei den Kernschwingungen. Durch Einführung eines einfachen Potentialansatzes war es zunächst möglich, die Bindungskräfte in der Nähe der Gleichgewichtslage der beiden Atome zu berechnen. Hier lieferten die Hydride insofern einfache Ergebnisse, als sich zeigte, daß bei dem großen Abstand des Wasserstoffatoms die Bindung in erster Näherung polar aufgefaßt werden konnte (Coulombsche Anziehungskraft), während das Potential der abstoßenden Kräfte etwa mit der dritten und vierten Potenz der Entfernung abnahm. Wegen dieses, durchaus gleichartigen Verhaltens sämtlicher Hydride ist man auch hier in der Lage, die Größe der zu erwartenden Kernschwingungsfrequenz abzuschätzen. Aber auch in den anderen Gruppen zeigen sich durchweg gemeinsame Züge in den Bindungskräften der einzelnen Verbindungen. Vor allen Dingen stellte sich heraus, daß diese keineswegs mehr polar aufgefaßt werden können, sondern wahrscheinlich gemeinsame Elektronenschalen — Bindungsschalen mit mehreren Elektronen besetzt — haben, d. h. das Potential der anziehenden Kräfte nimmt ungefähr mit der

dritten bis vierten Potenz der Entfernung ab. Für das Potential der abstoßenden Kräfte ergaben sich Ausdrücke, die die sechste bis neunte Potenz enthielten, somit Werte, die durchaus verständlich sind und auch mit anderen Bestimmungsmethoden im Einklang bleiben. Da nun für die Größe der Kernschwingungsfrequenz sowohl das Atomgewicht als auch der gegenseitige Abstand der Atome weitgehend mitbestimmend waren, so weisen ebenso die Kernschwingungen in den einzelnen Perioden deutliche Unterschiede auf. So liegen sie z. B. bei den Oxyden der zweiten Periode fast durchweg zwischen 1300 und 2200, in der dritten Periode etwa zwischen 900 und 1200 und in der besonders vollständig vorhandenen folgenden Periode (K — Mn) zwischen 700 und 1000 (s. Tabelle 6). Ganz ähnlich verhalten sich auch die anderen Verbindungsgruppen: bei den leichten Hydriden sind die Werte ausnahmslos groß, während sie bei den Molekülen der schwereren Elemente sehr klein werden können. Einen besonders regelmäßigen Gang zeigten die Kernfrequenzen bei den Halogenverbindungen. Diese deutliche Abhängigkeit der Schwingung von Atomgewicht und Kernabstand kann nun häufig dort von Nutzen sein, wo es sich darum handelt, den Träger des Bandenspektrums zu ermitteln. Anregungsbedingungen allein können bekanntlich die Frage nie restlos entscheiden, wenn sie selbstverständlich auch mit berücksichtigt werden müssen. Ein Beispiel mag dies erörtern: In der Literatur, besonders in der älteren, findet man immer wieder die Frage aufgeworfen, ob eine bestimmte Klasse von Bandenspektren — die sogenannten Metallbanden — entweder dem Metall selbst oder aber seinem Oxyd zuzuschreiben sind, so z. B. die Banden der Elemente Ca, Sc, Ti, V, Cr und Mn in der vierten Periode. Ein Vergleich nun der Kernschwingungen der sicher als Oxyde gedeuteten Verbindungen mit denen dieser Elemente zeigt aber, daß es sich hier nur um die Oxyde handeln kann, denn die reinen Metallmoleküle würden wegen ihrer größeren Masse bedeutend kleinere Kernschwingungen (etwa 300) erfordern. Das gleiche gilt dann auch für die Elemente Sr, Ba und Bi, wo ebenfalls die Kernschwingungen so groß sind, daß nur Oxyde in Betracht kommen. (Bei Mn und Bi bestand auch noch die Möglichkeit einer Chlorverbindung, da zur Erzeugung des Spektrums das Chlorid verwendet wurde, das die Spektra besonders intensiv lieferte. Aber auch schon das Chlor erfordert eine kleinere Schwingungsfrequenz als die beobachtete.) Die Beispiele ließen sich noch vermehren und eine genauere Durchmusterung älterer Messungen dürfte jetzt diese so häufig diskutierte Frage nach dem Träger des Spektrums endgültig zur Entscheidung bringen.

Während nun die Kernschwingungsfrequenzen mit wachsendem Atomgewicht und wachsendem Kernabstand abnehmen, nehmen die Schwingungsdifferenzen der Elektronenterme mit wachsender Masse oder besser mit wachsender Ordnungszahl beträchtlich zu. Außerdem hängt diese Schwingungsdifferenz wenig oder fast gar nicht von der Oszillationsschwingung ab (eine stärkere Abhängigkeit besteht allerdings zwischen ihr und der Rotationsenergie), so daß dieselben schon rein äußerlich durch das Auftreten von konstanten Schwingungsdifferenzen und bei chemisch nahverwandten Verbindungen auch durch ihre Zunahme mit der Ordnungszahl auffallen. Auch hier lassen sich die Aufspaltungen bei den Hydriden unter Umständen wieder vorausberechnen, da dieselben — nach Reduktion auf gleiche effektive Ordnungszahl — nahezu gleich der im Linienspektrum des vorhergehenden Elementes sind; in Betracht kommen hierbei fast ausschließlich die Grundterme der betreffenden Elemente. Bei den übrigen Gruppen ist die Voraussage allerdings nicht ohne weiteres möglich und bedarf, sobald neues Material vorliegen sollte, noch einer genaueren Untersuchung.

Mit diesen kurzen Bemerkungen dürfte aber der allgemeine, äußere Aufbau der Bandenspektren — die sogenannte Grobstruktur — genügend gekennzeichnet sein. Fragen der Feinstruktur wurden in dieser Arbeit nicht berührt.

Bonn, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1927.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Absorption von Quarz und Quarzglas unterhalb 4,1 μ.

Von **Th. Dreisch** in Bonn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. März 1927.)

Die Quarzbande bei 2,9 μ besitzt drei Maxima bei 2,91, 2,97 und 3,02 μ. Bei Quarzglas tritt an ihrer Stelle eine schmale, einfache Bande bei 2,75 μ auf, die sehr intensiv ist. Bei Quarz und Quarzglas findet sich eine kleine Bande bei 3,75 μ.

Bei einem Versuch, ob die bekannte Quarzbande bei 2,9 μ zur Nachprüfung der Justierung geeignet sei, zeigte sich, daß dieselbe nicht so scharf ist, wie bisher angenommen wurde, sondern Feinstruktur besitzt. Auch traten zwischen kristallinischem und geschmolzenem Quarz Unterschiede auf. Deshalb wurden beide Substanzen mit der auch in der vorhergehenden Arbeit benutzten Apparatur [1]) näher untersucht.

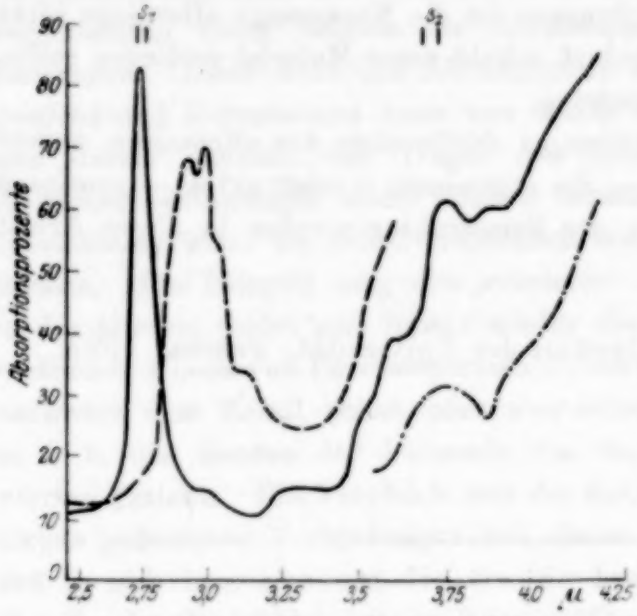


Fig. 1. Absorption von Quarz und Quarzglas.
– – – Quarz, senkrecht zur Achse, 9 mm.
– · – · – desgleichen 1,9 mm.
——— Quarzglas 5,03 mm.

Für die Messung wurden drei Platten aus kristallinischem Quarz von 1,86, 1,90 und 1,93 mm Dicke sowie eine Platte von 9 mm Dicke benutzt. Sämtliche Platten waren senkrecht zur Achse geschnitten. Weiter wurden zwei Platten aus Quarzglas von 1,65 und 5,0 mm Dicke untersucht. Um die Lage der Banden relativ zueinander genau zu erhalten, wurden die Platten in einem beweglichen Halter mit drei Öffnungen befestigt und für jede Teilkreisstellung nacheinander vor den Spalt gebracht.

Im Quarzglas trat an Stelle der bekannten Bande des kristallisierten Quarzes bei 2,9 μ eine sehr schmale und sehr intensive Bande bei 2,75 μ auf (Fig. 1), die sich ihrer Schärfe halber weit besser zur Kontrolle der

[1]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **40**, 714, 1927.

Justierung eignet als die Bande des kristallinischen Quarzes. Denn letztere zeigte bei der benutzten Auflösung (Spaltbreite 0,14 mm = 1,4 Minuten = 450 Å) deutliche Zeichen von Feinstruktur, und zwar ließen sich drei Maxima bei 2,91, 2,97 und 3,02 μ unterscheiden. Da sich die Feinstruktur auch durch Ungültigkeit des Lambertschen Gesetzes äußerte, wurde von einer Berechnung der Absorptionskoeffizienten abgesehen und in der Figur lediglich die gefundene Intensitätsabnahme (Absorption + Reflexion in Prozenten) aufgetragen.

Da es sich bei dem Quarzglas um reines SiO_2 von Heraeus handelt, läßt sich die Verschiedenheit der beiden Banden nur durch die Zerstörung der Kristallstruktur erklären, die durch den Schmelzprozeß bewirkt wird.

Zwischen 3,1 und 4,1 μ war der Verlauf der Absorptionskurven bei Quarz und Quarzglas im wesentlichen der gleiche, schwach ansteigend mit einer kleinen, bisher unbekannten Bande bei 3,75 μ.

Bisher ist Quarzglas in Absorption nur von Reinkober[1]), und zwar in einer mittleren Schichtdicke von 0,07 mm untersucht worden. Infolge der geringen Schichtdicke war es ihm nicht möglich, vor 4,2 μ eine Bande zu finden. In Reflexion findet er oberhalb 8 μ eine ähnliche Lage der Banden wie im kristallinischen Quarz, aber eine einfachere Struktur derselben.

[1]) O. Reinkober, Ann. d. Phys. **34**, 343, 1911.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die Absorption von optischen Gläsern und Borax unterhalb 4,1 μ.

Von **Th. Dreisch** in Bonn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927.)

Bis etwa 2,7 μ ist die Absorption von optischen Gläsern verschwindend gering und steigt dann sehr rasch an. In borsäurehaltigen Gläsern treten bei etwa 2,8, 3,68 und 4,05 μ scharfe Banden auf, deren Stärke mit steigendem Borsäuregehalt zunimmt. Sie entsprechen den in Borax bei 2,95, 3,65 und 4,1 μ liegenden Banden. Der Kieselsäuregehalt der Gläser verursacht diffuse Banden bei 2,85 und 3,55 μ.

Während über die ultraroten Eigenschwingungen von Kristallen und flüssigen Lösungen reiches Material vorliegt[1]), ist über unterkühlte Lösungen, über Gläser, nur wenig gearbeitet worden. Zwar hat Rubens[2]) neun optische Gläser bekannter Zusammensetzung untersucht, doch erstrecken sich seine Messungen nur bis 3,1 μ und geben wegen der zu geringen Anzahl der Meßpunkte auch kein genaues Bild des Absorptionsverlaufes. So findet Rubens zwar, daß Phosphorsäure und Borsäure eine sehr rasche Zunahme der Absorption bewirken, dagegen entgeht ihm die Borsäurebande bei 2,8 μ. Auch Coblentz[3]) hat einige optische Gläser und eine größere Zahl Farbgläser untersucht, doch macht er keine Angaben über deren chemische Zusammensetzung. Aus diesen Gründen wurden vom Verfasser eine Anzahl optischer Gläser, deren wesentliche Bestandteile bekannt waren, im ultraroten Spektrum untersucht.

Die Apparatur war die früher ausführlich beschriebene[4]), nur daß keine Wadswortheinrichtung benutzt wurde, und als Prisma ein Flußspatprisma von 60° 0′ 17″ brechendem Winkel, 5,5 cm Basisdicke und 5 cm Höhe diente. Untersucht wurden in erster Linie zehn optische Gläser, die in den Sendlinger Optischen Glaswerken in Zehlendorf hergestellt waren und von Herrn Prof. Weidert liebenswürdigerweise für

---

[1]) Vgl. die Zusammenstellung des Verfassers im Ergänzungsband des Landolt-Börnstein, Tab. 149.

[2]) H. Rubens, Wied. Ann. **45**, 238—261, 1892.

[3]) W. W. Coblentz, Invest. of infra-red Spectra III, IV, Washington 1906; VI, Washington 1908; W. W. Coblentz, W. B. Emerson u. M. B. Long, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 325, S. 653—676, 1918.

[4]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924.

diese Untersuchung zur Verfügung gestellt wurden. Die Zusammensetzung der Gläser und die Dicke der untersuchten Schichten geht aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1. Zusammensetzung der Gläser.

Nr.	Untersuchte Schichtdicken		Zusammensetzung
P 2765	9,9 mm;	0,85 mm	Flint mit etwa 45 Proz. Bleigehalt
P 3382	10	1	Fernrohrflint mit hohem Antimon- u. Borsäuregehalt
P 1484	10,09	1,11	Borosilikatkron mit Zink und Tonerde
P 3217	10,1	1,1	Kalksilikatkron mit etwas Borsäure und etwas Baryt
V 85	9,90	1,07	Cergläser mit Kali und Kalk und 2 Proz. Ce_2O_3. V 89 enthält 10 Proz. B_2O_3 und dafür 10 Proz. SiO_2 weniger
V 89	9,95	1,09	
V 115	4,12	1,20	Kalk-Natronglas mit 7,8 Proz. Ce_2O_3
P 2393	4,15	1,25	Etwa 12 Proz. B_2O_3 und 12 Proz. ZnO
P 3413	4,15	1,10	Etwa 3 Proz. B_2O_3 und 7 Proz. CaO
P 3881	4,10	1,05	16 Proz. B_2O_3

Der Verlauf der Absorption wurde in Fig. 1 und 3 wiedergegeben, wobei als Ordinate die dekadischen Absorptionskoeffizienten für 1 mm Schichtdicke aufgetragen wurden, um die Zunahme der Absorption mit steigendem Borsäuregehalt besser zu veranschaulichen. Glas P 3217 wurde nicht eingezeichnet, weil seine Absorptionskurve der von P 3413 sehr ähnlich ist und teilweise mit ihr zusammenfällt. Ein Vergleich der beiden Figuren wird dadurch erleichtert, daß die Gläser P 1484 in Fig. 3 und P 2393 in Fig. 1 eine sehr ähnliche Absorption aufweisen. Die Spaltbreite ist in den Figuren eingezeichnet. Sie betrug bei den Gläsern bis 3,3 μ 0,14 mm und von da ab 0,25 mm (= $2^1/_2$ Minute im Spektrum); bei der Boraxschmelze war sie teilweise größer. Der Abstand der Meßpunkte war 1 Minute und später 2 Minuten.

Zunächst wurden die Gläser in Schichten bis zu 1 cm untersucht. Hierbei ergab sich, in guter Übereinstimmung mit Rubens, daß die Absorption im Ultraroten zunächst sehr gering war, um dann jenseits 2 μ erst langsam, dann rascher anzusteigen (Fig. 2). Bei 2,7 μ wurde die Absorption so stark, daß die dickeren Schichten durch Platten von 1 mm ersetzt werden mußten. Unterhalb 2,7 μ traten keine stärkeren Banden auf, und die Zusammensetzung der Gläser äußerte sich vor allem darin, daß die Absorption des Flintglases am langsamsten und die der Borsäure oder Cer enthaltenden Gläser am stärksten zunahm.

Zwischen 2,7 μ und 4,1 μ traten eine Anzahl Banden auf. Zur Deutung derselben wurde auf die Ergebnisse der bisher an Kristallen und flüssigen Lösungen ausgeführten Messungen zurückgegriffen, nach denen

das Spektrum bis 20 μ und darüber durch die Eigenschwingungen des (komplexen) Anions beherrscht wird. Ist das Kation ebenfalls komplex, so hat es auch Eigenschwingungen, wie Reinkober für Ammoniumsalze nachgewiesen hat. Salze die aus einfachen Anionen und Kationen zusammengesetzt sind, weisen im Ultraroten eine erhebliche Durchlässigkeit auf. Ist das Anion komplex, so bewirkt ein einfaches Kation nur eine Verschiebung oder eine Intensitätsänderung der anionischen Eigenschwingungen. Im allgemeinen bewirken die anionischen Eigenfrequenzen sehr starke Absorption, verbunden mit metallischer Reflexion bei längeren Wellen und erhebliches Nachlassen der Absorption bei Annäherung an das Sichtbare.

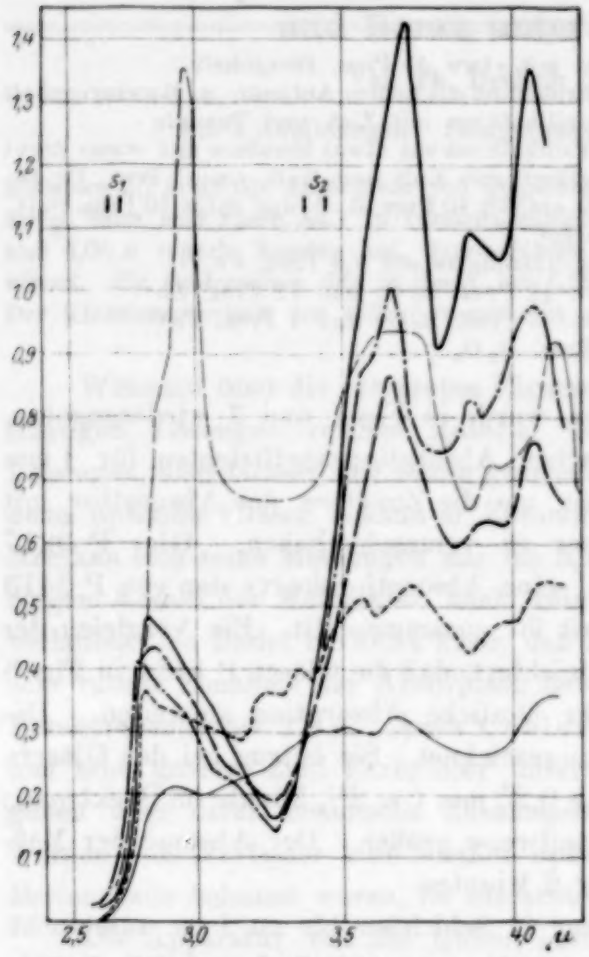


Fig. 1. Absorption der Boratgläser (1 mm Schicht).
—— P 3413 (3 Proz. B_2O_3),
- - - V 89 (10 Proz. B_2O_3, 2 Proz. Ca_2O_3),
—— P 2393 (12 Proz. B_2O_3),
— · — P 3881 (16 Proz. B_2O_3),
—— P 3382 (hoher Borsäuregehalt),
— — geschmolzener Borax, 0,22 mm.

Dies Verhalten zeigen auch die Gläser. So findet Coblentz im langwelligeren Teil des Spektrums eine Bande bei 9,8 μ in Absorption und bei 9,3 μ in Reflexion, deren Stärke bei den verschiedenen Glassorten je nach dem Kieselsäuregehalt wechselt. Dann nimmt die Absorption ab, um unterhalb 2 μ auf wenige Prozente zu sinken. Die bei Farbgläsern und farbigen Salzen unter 2 μ auftretenden Banden habe ich in einer früheren Arbeit behandelt[1]). Bei ihnen handelt es sich nicht um anionische Eigenschwingungen, sondern das Metall ist ausschlaggebend. Es dürfte sich wohl um das Elektronenschwingungsspektrum handeln.

[1]) Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **40**, 714—724, 1927.

Bei der großen Rolle, die die anionische Absorption im Ultraroten spielt, und bei dem reichen Gehalt der Gläser an komplexen Anionen war es naheliegend, bei der Deutung des Spektrums von der anionischen Absorption auszugehen. In den Spektren der untersuchten Gläser war die Absorption der Borsäure am leichtesten zu erkennen. Denn bei sämtlichen borsäurehaltigen Gläsern fanden sich an der gleichen Stelle Banden, nämlich bei 2,8, 3,68 und 4,05 μ. Die Intensität der Banden nahm mit zunehmendem Borsäuregehalt zu, und zwar so stark, daß eine Erhöhung des Borsäuregehalts um 1 bis 2 Proz. deutlich im Spektrum zum Ausdruck kam (Fig. 1). Auch das tiefe Absorptionsminimum bei 3,25 μ ist für die borsäurehaltigen Gläser charakteristisch. Diese absorbieren dort noch weniger als das Flintglas P 2765, das im übrigen das am schwächsten absorbierende Glas ist.

Um festzustellen, ob die Borsäurebanden in einem einfachen Salz eine andere Lage hätten als in den recht komplexen Glasschmelzen, wurde geschmolzener Borax untersucht. Hierbei zeigte sich, daß die Lage der Banden im wesentlichen die gleiche blieb. Die erste Bande war etwas nach längeren Wellen verschoben. Sie lag bei 2,95 μ, die zweite lag bei 3,65 μ. Außerdem scheint bei 4,1 μ noch eine Bande zu liegen. Diese ließ sich aber nicht so genau feststellen, weil die Verschlußplatte des Thermoelements (eine lackierte Steinsalzplatte) hier anfing stark zu absorbieren und dadurch die Ausschläge zu klein wurden. Die Intensität aller drei Banden ist im Borax etwa gleich groß, während bei den Gläsern die Bande bei 2,8 μ schwächer ist als die beiden anderen. Dies dürfte einesteils auf die zunehmende Grundabsorption bei den Gläsern zurückzuführen sein, die sich der Borsäureabsorption überlagert, andererseits wird ja die Intensität der anionischen Eigenfrequenzen durch die Art des bindenden Kations beeinflußt.

Geschmolzener Borax ist schon von Coblentz[1]) untersucht worden. Er fand mit einer Platte von 0,12 mm Dicke Banden bei 1,9 und 3,7 μ und gab an, es sei schwer zu entscheiden, ob die Banden bei 3 μ und bei 4,8 μ dem Wasser zuzuschreiben seien oder nicht. Da in der vorliegenden Arbeit die Bande bei 3 μ nicht nur in sorgfältig entwässertem, geschmolzenem Borax, sondern auch in Boratgläsern gefunden wurde, ist ihr Ursprung als Eigenfrequenz der Borsäure nicht mehr zweifelhaft. Von der Bande bei 1,9 μ wurde in der vorliegenden Arbeit mit einer 1,7 mm dicken Platte von geschmolzenem Borax, also etwa dem 14fachen

[1]) W. W. Coblentz, Invest. of infra-red Spectra III, S. 62, 1906.

der von Coblentz benutzten Schichtdicke, keine Andeutung gefunden, so daß anzunehmen ist, daß sie bei Coblentz durch eine Verunreinigung der Schmelze bewirkt wurde. Auch sonst wurden mit der erwähnten Platte zwischen 0,7 und 2,6 μ keine stärkeren Banden gefunden, sondern nur zwei sehr schwache Banden bei 2,14 und 2,40 μ. Dagegen waren die Banden oberhalb 2,6 μ so stark, daß zu ihrer Messung eine Platte von 0,22 mm benutzt werden mußte.

Über die Banden der Borsäure in Gläsern liegen noch keine früheren Arbeiten vor, nur Coblentz[1]) hat bei Pyrexglas (von den Corning Glass Works) bei 2,8 μ eine starke Bande gefunden, die er der Kieselsäure zuschreibt. Da aber Pyrexglas nach Lecher[2]) 10,47 Proz. B_2O_3 enthält, muß es sich um eine Borsäurebande handeln, um so mehr, als die Absorptionskurve des Pyrexglases von der eines von Coblentz untersuchten Kronglases erheblich abweicht. Übrigens sind in der Kurve des Pyrexglases auch die in der vorliegenden Arbeit gefundenen Borsäurebanden bei 3,6 und 4,1 μ deutlich erkennbar.

Für die in Borax und in Boratgläsern gefundenen Banden ergibt sich also folgendes Bild (Tabelle 2).

Tabelle 2. Banden der Borsäure.

	In Reflexion		In Absorption						Beobachter
Borax	10	7,5	4,8	—	3,7	3,0	—	— 1,9	Coblentz
Borax	—	—	—	4,1	3,65	2,95	2,40	2,14 —	Dreisch
Boratgläser . .	—	—	—	4,05	3,68	2,8			Dreisch

Tabelle 3. Oberbanden der Borsäure.

Schwingungszahl	Berechnet	Gemessen		
		Borax		Glas
		Coblentz	Dreisch	Dreisch
680	14,70	—	—	—
1360	7,35	7,5	—	—
2040	4,90	4,8	—	—
2720	3,68	3,7	3,65	3,68
3400	2,94	3,0	2,95	2,8
4084	2,45	—	2,1	2,37—2,45
4760	2,10	—	2,11	2,18—2,21

[1]) W. W. Coblentz, W. B. Emerson und M. B. Long, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 325, S. 670, 1918.

[2]) O. Lecher, Chem.-Ztg. **44**, 469, 1922.

Wenn man bei 14,7 μ, wo Borax leider noch nicht untersucht worden ist, eine Grundschwingung annimmt, so kann man die Banden als Oberschwingungen derselben darstellen, wobei sich nur die Banden bei 10 μ und bei 4,1 μ (und eine kleine Bande bei 3,9 μ) nicht einordnen lassen. Die errechneten und gefundenen Werte für die eingeordneten Banden sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Da sich rechnerisch zwei Banden bei 2,449 und 2,10 μ als fünfte und sechste Oberbande ergeben, wurde nach diesen im Spektrum gesucht. Hierbei zeigten sich beim Borax zwei ziemlich schwache Banden bei 2,14 und 2,40 μ (Fig. 2). Auch bei mehreren Gläsern trat eine deutliche Bande bei 2,21 μ auf. Die fünfte Oberbande

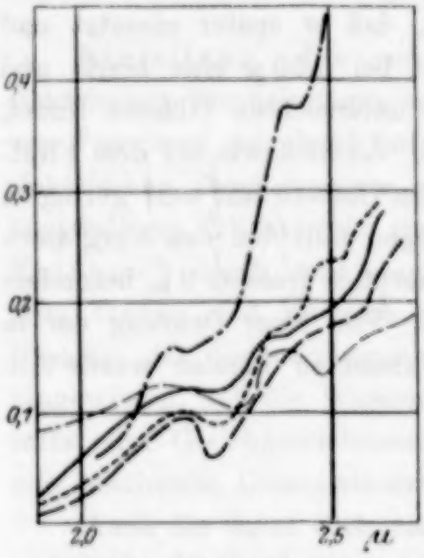


Fig. 2. Absorption einiger Boratgläser zwischen 2,0 und 2,5 μ (1 mm Schicht).
——— V 89.
··· P 3382.
– – P 1484.
– · – Didymglas V 100 (etwa 30 Proz. B_2O_3).
– – geschmolzener Borax, 1,7 mm.

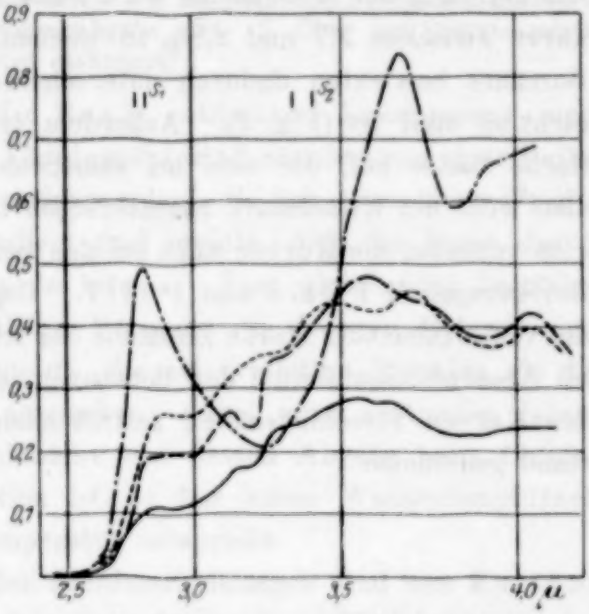


Fig. 3. Absorption von verschiedenen Gläsern (1 mm Schicht).
P 2765 Flint mit 45 Proz. Bleigehalt.
– – V 85 (2 Proz. Ce_2O_3).
··· V 115 (7,8 Proz. Ce_2O_3).
– · – P 1484 Borosilikatkron (ähnliche Absorption wie P 2393 in Fig 1).

dagegen war weniger deutlich. Überhaupt liegen in diesem Gebiet die Verhältnisse weniger günstig als bei längeren Wellen, da die Borsäurebanden hier schwach sind und deshalb durch andere darübergelagerte schwache Banden undeutlich gemacht werden. Doch waren beide Banden in dem Didymglas mit hohem Borsäuregehalt V 100 deutlich zu erkennen (bei 2,18 und 2,40 μ). Die Hauptbestandteile dieses Didymglases sind nach Weidert[1]) folgende: Auf 1 Molekül Nd_2O_3 entfallen 390 Moleküle

[1]) F. Weidert, ZS. wiss. Phot. **21**, 254, 1922.

SiO_2, 260 Moleküle B_2O_3, 110 Moleküle Al_2O_3 und 100 Moleküle Na_2O. Auch in dem Schottschen Borosilikatkron O 2831, das in dem fraglichen Gebiet in 3,5 cm Schichtdicke untersucht wurde, waren Banden bei 2,21 und 2,45 μ nachweisbar.

Als zweites Anion wurde das der Kieselsäure untersucht, die ja die in den Gläsern am häufigsten und reichlichsten vertretene Säure ist. Die Feststellung ihrer Banden in den Gläsern erwies sich aber ihrer geringeren Absorption halber als schwieriger als die der Borsäurebanden. Da zudem jede der untersuchten Schmelzen mehrere Arten von Kationen enthielt, so war mit verhältnismäßig schwachen und breiten Banden zu rechnen. Als Wirkung der Kieselsäure wäre zunächst der Anstieg der Absorptionskurve zwischen 2,7 und 2,8 μ zu nennen, der sich von dem durch die Borsäure bewirkten dadurch unterscheidet, daß er später einsetzt und nicht so steil ist (Fig. 3). Außerdem tritt bei 3,55 μ eine breite und flache Bande auf, die sich bei sämtlichen untersuchten Gläsern findet, also wohl der Kieselsäure zuzuschreiben ist. Ähnlich wie bei dem Flintglas verliefen die Kurven auch bei den beiden Gläsern mit sehr geringem Borsäuregehalt P 3413 und P 3217. Dagegen fällt bei den Cergläsern die verhältnismäßig starke Zunahme der Absorption jenseits 3 μ, besonders im Absorptionsminimum der Borsäure, auf. Von einer Deutung der in den Kurven verschiedentlich auftretenden kleineren Banden wurde Abstand genommen.

Über die Lumineszenz des Chininsulfats.

Von **A. Petrikaln** in Riga.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1927.)

1. Es ist für das reversible Reaktionsleuchten eine Apparatur mit einer drehbaren Scheibe konstruiert worden, die die Möglichkeit gibt, die Lumineszenz des Chininsulfats mehr als 12 Stunden ununterbrochen auf einen bestimmten Fleck aufrecht zu erhalten. 2. Das Lumineszenzspektrum ist photographiert und analysiert worden: es besteht aus zwei breiten kontinuierlichen Banden, auf deren Untergrund noch 9 schmale (von 20 bis 30 Å breite) zwischen $\lambda = 4330$ und $\lambda = 3580$ Å gemessen wurden. 3. Die schmalen Banden konnten sowohl in Serien, als auch in ein Termniveauschema eingeordnet werden. 4. Es wird die Auffassung gestützt, daß es nur ein Leuchten bei der Wasserabgabe gibt. 5. Über den Energieumsatz wird diskutiert.

Einleitung. Die von Le Bon[1]) entdeckten Lumineszenz- und elektrischen Erscheinungen am Chininsulfat sind nachher von einer Reihe von Forschern eingehend untersucht worden. So hat Miss Gates[2]) die elektrischen Erscheinungen studiert und meinte, daß die Ionen durch kurzwelliges Ultraviolett zustande kämen. Fast gleichzeitig bestätigt Kalähne[3]) durch sehr sorgfältige Versuche die meisten Befunde von Miss Gates und ist auch geneigt, die ultravioletten Strahlen als die Ursache der Ionenerzeugung anzusehen; dabei wird erstmalig darauf hingewiesen, daß die Wasseraufnahme und dessen Abgabe beim Chininsulfat eine Gleichgewichtsreaktion ist, so daß jedem Wasserdampfdruck eine bestimmte Dissoziationstemperatur entspricht.

Auch die dabei eintretenden Lichterscheinungen sind von Kalähne und Federlin[4]) photographisch untersucht worden. Sie bestimmten das relative Verhältnis der Lichtausbeute bei Wasserabgabe und Wasseraufnahme zu etwa 1 : 8, und zeigten durch Anwendung verschiedener Filter, daß auch das langwellige Ultraviolett ausgestrahlt wird.

Weiter untersuchte Schmidt[5]) auch andere Chininsalze auf ähnliche Erscheinungen hin, aber ohne nennenswerten Erfolg; er spricht aber die Meinung aus, daß die Wasserabgabe mit einer innermolekularen Umgruppierung verbunden sei, und daß die Ionen einen rein chemischen Ursprung haben müßten.

---

[1]) Le Bon, C. R. **130**, 891, 1900.
[2]) F. C. Gates, Phys. Rev. **18**, 135, 1904.
[3]) A. Kalähne, Ann. d. Phys. **18**, 450, 1905.
[4]) A. Kalähne und Federlin, ZS. wiss. Photogr. **20**, 199, 1921.
[5]) G. C. Schmidt, ZS. f. Phys. **8**, 160, 1922.

Auf der Physiker-Tagung in Jena im Jahre 1921 hat Kalähne[1]) in seinem Vortrag geäußert, es sei recht wahrscheinlich, daß die Kristallwasserabgabe ohne Leuchterscheinung stattfinde, und daß das schwache Leuchten eigentlich auf Wasseraufnahme beruhe: denn um die heißeren Teilchen herrsche ein höherer Wasserdampfdruck, welcher Umstand die kälteren Teilchen wieder zur Wasseraufnahme veranlasse. Von dieser Auffassung wird noch später die Rede sein.

Auch zwei Arbeiten von Chamié[2]) müssen erwähnt werden. In ihnen werden die elektrischen Erscheinungen ausführlich behandelt.

Harms[3]) hat seine Versuche im luftfreien Raum angestellt, so daß das Chininsulfat nur mit Wasserdämpfen in Berührung kam; er schließt aus seinen Untersuchungen, daß die Prozesse der Wasserabgabe und Wasseraufnahme zwischen zwei Modifikationen des Chininsulfats stattfinden, die sich durch verschiedene Stabilität voneinander unterscheiden. Ob diese Meinung zutreffend ist, werden die weiteren Untersuchungen zeigen.

Die allgemeine Sachlage ist nun die, daß die elektrischen Erscheinungen weit besser bekannt sind, als die optischen. Um auch hier eine weitere Klärung bringen zu können, wurden spektralanalytische Versuche angestellt. Es kommt ja eigentlich nur das Leuchten bei der Wasseraufnahme in Betracht, und zwar wegen seiner größeren Intensität, obwohl die Dauer des Leuchtens verhältnismäßig kurz ist.

Anfänglich wurde das Leuchten mit einem lichtstarken Spektrographen mit Steinsalzprisma und Quarzlinsen bei mehrmaliger Wiederholung des Lumineszenzprozesses photographiert, doch mit wenig Erfolg. Schließlich kam man auf den Gedanken, eine Vorrichtung zu benutzen, um Stundenlang ununterbrochen das Leuchten zu unterhalten; erst dann war es möglich, das Spektrum in seine Einzelheiten aufzulösen.

Apparatur. Eine Glimmerscheibe von 12 cm Durchmesser wurde mit einem Rande aus Asbestpappe versehen. Die Mitte war mit einer Asbestscheibe bedeckt, so daß nur ein freier Ring von ungefähr 1,5 cm Breite unbelegt blieb. Der Querschnitt der Glimmerscheibe A ist in der Fig. 1 zu sehen.

Auf diesen freien Ring der Scheibe wurde nun Chininsulfat in Schichtdicken von 1 bis 2 mm aufgeschüttet und glatt niedergepreßt. Die Scheibe wurde durch ein Uhrwerk in langsame Drehung versetzt,

[1]) A. Kalähne, Phys. ZS. **23**, 45, 1922.
[2]) C. Chamié, C. R. **176**, 251, 1923; **177**, 181, 1923.
[3]) F. Harms, Ann. d. Phys. (4) **73**, 237, 1924.

und zwar mit einer Geschwindigkeit von ungefähr einer Umdrehung in 13 Minuten.

Dicht unter dem Chininsulfatring wurde eine Heizvorrichtung *B* angebracht, die von einer Stromquelle *F* gespeist und durch einen Widerstand *E* reguliert werden konnte. Die Heizvorrichtung bestand aus einem kleinen Glimmerscheibchen mit mehrfach aufgewickeltem Nickelindraht. Die Heizung mußte so eingestellt werden, daß bei der genannten Geschwindigkeit der Scheibe die Temperatur des Chininsulfats nicht über ungefähr 150° C stieg.

Über der Heizstelle wurde das Chininsulfat entwässert, was immer mit einer sehr schwachen Lumineszenz verbunden war; etwa 5 bis 6 cm

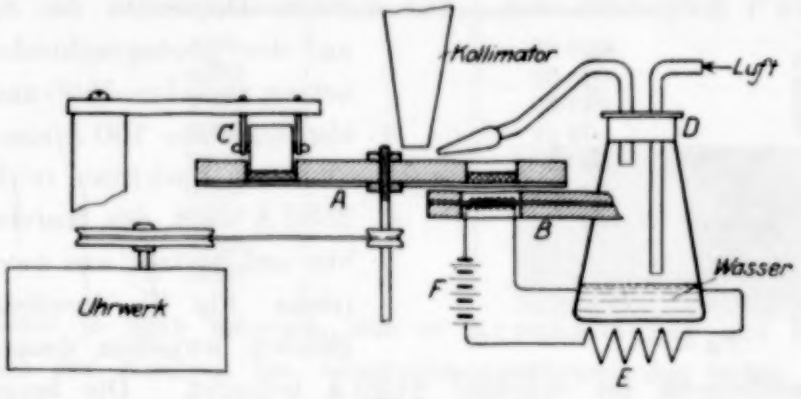


Fig. 1.

weiter in der Drehrichtung wurde durch einen engen Metallspalt ein recht kräftiger Luftstrom gegen das entwässerte Chininsulfat geblasen, der vorher im Gefäß *D* mit Wasserdampf gesättigt worden war. Um die Dampfspannung des Wassers höher halten zu können, befand sich das Gefäß *D* über dem Rheostaten *E*, wobei durch die von ihm entwickelte Wärme eine Temperaturdifferenz von etwa 10 bis 20° zwischen Wasser und Zimmerluft aufrecht erhalten wurde.

Auf der Stelle, wo der Luftstrom mit dem entwässerten Chininsulfat in Berührung kam, erhielt man einen ständigen hellen Lumineszenzfleck, auf welchen der Kollimatorspalt eingestellt wurde.

Die Asbestumrandung des Chininsulfats war unbedingt notwendig, weil durch das Entziehen und die Wiederaufnahme des Wassers die faserige Kristallmasse sich allmählich stark ausdehnte, und die ganze Schicht in ein paar Stunden ihren Zusammenhang verlor. Durch die Asbestseitenwand wurde das zwar verhindert, doch wölbte sich die Schicht nach oben und wurde schließlich weggeblasen. Um auch die Wölbung zu verhindern, erwies es sich als zweckmäßig, auf die Schicht einen

Roller C draufzusetzen, der ungefähr 20 g schwer war. Diese Vorrichtung gab nun die Möglichkeit, ohne Unterbrechung 12 bis 24 Stunden ein fortwährendes, recht intensives Leuchten zu erzeugen.

Um möglichst nahe an die leuchtende Fläche gelangen zu können, wurde das Kollimatorrohr des Spektrographen konisch gestaltet; die Spaltfläche des Kollimators erhielt einen Durchmesser von rund 1 cm. Die Vorrichtung erleichterte auch sehr die Einstellung des Spaltes auf die am hellsten leuchtenden Stellen.

Das Spektrum. Die Photographien der Spektren zeigen nun, daß das Lumineszenzspektrum tatsächlich im langwelligen Ultraviolett liegt, wie das schon früher auf Grund der Filterversuche von Kalähne und Federlin[1]) festgestellt war. Die mittlere Dispersion des Spektrums auf der photographischen Platte betrug zwischen 4500 und 3500 Å, also ungefähr 100 Å/mm.

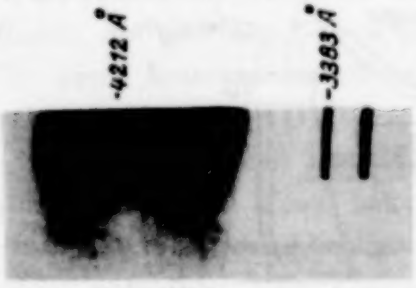


Fig. 2.

Das Spektrum reicht bis zu 3580 Å nach den kurzen Wellen hin und besteht aus zwei breiten (siehe Fig. 2) kontinuierlichen Banden, zwischen denen sich ein Emissionsminimum bei ungefähr 4130 Å befindet. Die langwelligere Bande, die ihr Maximum im violetten Teil des Spektrums hat, verschwindet allmählich zum grünen Teil hin. Dem Augenschein nach differieren diese Banden hinsichtlich ihrer Intensitäten wenig. Es scheint jedoch, daß die kurzwelligere intensiver ist.

Außer diesen breiten kontinuierlichen Banden konnten noch neun schmale gemessen werden, die nur ungefähr einige Zehner Ångström breit sind. Diese neun Banden werden von den breiten überdeckt. In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 10 bis 15 Å gegeben. Die zweite Spalte in der Tabelle enthält die roh abgeschätzten relativen Intensitäten und in der dritten sind die Wellenzahlen pro Zentimeter angeführt.

Eine nähere Analyse dieses Bandenspektrums zeigte, daß die Banden konstante Frequenzdifferenzen aufweisen; es wiederholen sich nämlich zwei Differenzen von etwa 1620 cm^{-1} und 350 cm^{-1}. Die erste Zahl wird man den Schwingungstermdifferenzen der normalen unerregten Molekel zuschreiben müssen, wogegen die 350 cm^{-1} die entsprechenden Term-

[1]) l. c.

differenzen des angeregten Zustandes sein müssen. Daß die Schwingungstermdifferenzen hier im erregten Zustand viel kleiner ausfallen als im unerregten, steht nicht im Widerspruch mit den neueren Anschauungen auf diesem Gebiet. Die Ungleichheit der Terme würde bedeuten, daß die Stabilität der angeregten Molekel kleiner ist und die schwingenden Atome danach eine lockerere Bindung haben, was ja natürlich bei solch einer komplizierten Verbindung, wie es die Chininmolekel ist, durchaus wahrscheinlich sein kann.

Tabelle 1.

λ in Å	Relative Intensität	$\nu = \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}
4330	1	23 095
4270	2	23 420
4200	1	23 810
4050	3	24 690
3990	3	25 060
3880	1	25 775
3800	5	26 315
3750	4	26 665
3580	1	27 930

Es wäre ja auch möglich, wie es Kronenberger und Pringsheim[1]) bei der Analyse des Absorptionsspektrums des festen Benzols tun, durch eine spezielle Annahme über die Auswahl der Übergänge den großen Unterschied in den Schwingungstermdifferenzen abzuschwächen; aber es scheint doch in diesem Falle angemessener, die oben aufgestellte Termdifferenzeneinteilung beizubehalten, worauf auch die relativen Intensitäten der Banden hinweisen.

In der Tabelle 2 sind die Banden zwei Zahlenfolgen der Schwingungsquanten zugeordnet; mit n sind die Termquantenzahlen des unerregten und mit p diejenigen des erregten Zustandes bezeichnet, so daß die erste Einzelbande 27 930 cm^{-1} der ersten Serie den Übergang vom erregten zum unerregten Schwingungslosenzustand darstellt. In derselben Tabelle ist der Übergang $p = 2$, $n = 2$ nicht angegeben worden, denn diese Bande konnte nicht mit Sicherheit gemessen werden, und auch die nächste in derselben Serie 25 775 cm^{-1} ist außerordentlich schwach. Die Messungen werden noch sehr durch die große Intensität der breiten kontinuierlichen Banden erschwert. Im ganzen sind also vier Serien mit verschiedenen Schwingungsquantenzahlen der erregten und unerregten Zustände der Molekel vertreten.

[1]) A. Kronenberger und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **40**, 75, 1926.

Tabelle 2.

Einzelbanden	Bandenserien						
	$n = 0$	$\Delta\nu$	$n = 1$	$\Delta\nu$	$n = 2$	$\Delta\nu$	$n = 3$
$p = 0$	27 930	1615	26 315	1625	24 690	1595	23 095
$\Delta\nu$	—	—	350	—	370	—	325
$p = 1$	—	—	26 665	1605	25 060	1640	23 420
$\Delta\nu$	—	—	—	—	357	—	390
$p = 2$	—	—	—	—	—	—	23 810
$\Delta\nu$	—	—	—	—	358	—	—
$p = 3$	—	—	—	—	25 775	—	—

Auch das Leuchten bei der Wasserabgabe wurde spektrographisch untersucht. Das Spektrum ist sehr schwach und besteht aus einer breiteren Bande gerade an derselben Stelle, wo die breiten kontinuierlichen Banden des Leuchtens bei der Wasseraufnahme liegen. Feinere Einzelheiten konnten wegen der geringen Intensität des Spektrums nicht beobachtet werden. Dieser Befund steht im Einklang mit der Meinung von Kalähne[1]), daß es wahrscheinlich nur ein Spektrum bei der Wasseraufnahme gäbe, und daß das Leuchten bei der Wasserabgabe auf partielle Wiederaufnahme von Wasser gegründet sei.

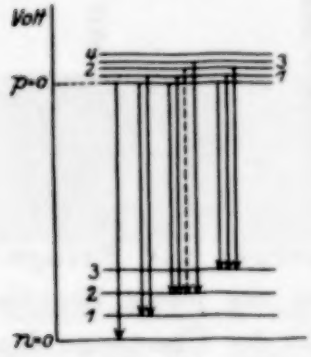


Fig. 3.

Energetische Betrachtungen. Die Einreihung der schmalen Banden in Serien gibt die Möglichkeit, die Zustandsänderungen der emittierenden Molekel in ein Niveauschema zusammenzufassen. In Fig. 3 sind die Schwingungszustände der unerregten Molekel mit $n = 0, 1, 2 \ldots$ und diejenige des erregten mit $p = 0, 1, 2 \ldots$ bezeichnet. Die kurzwelligste Bande $\lambda = 3580$ Å stellt nach diesem Schema den Übergang vom erregten zum unerregten schwingungslosen Zustand dar. Die Intensität dieser ist äußerst klein, was auf die kleine Wahrscheinlichkeit eines schwingungslosen Endzustandes hinweisen könnte. Der gleich darauf folgende einquantige Schwingungszustand hat schon die größte Wahrscheinlichkeit, weil die zwei gemessenen Banden dieser Serie die intensivsten unter allen sind. Der dreiquantige Endzustand ist dann schon mit kleinerer und der vierquantige mit ganz geringer Wahrscheinlichkeit vertreten.

[1]) l. c.

Auch in einer Serie wird die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von höherquantigen Anfangszuständen immer kleiner. Die schmalen Banden, die eine Breite von 20 bis 30 Å haben, zeigen keine innere Struktur, so daß der Rotationszustand als ungequantelt anzusehen ist.

Die oben erwähnten zwei breiten kontinuierlichen Banden, welche die schmalen überdecken, müssen ihren Ursprung in dem Übergang vom erregten in den normalen Zustand der Chininsulfatmolekel haben; nur ist die Schwingungsenergie nicht gequantelt, so daß die Molekel nach Henri[1]) im Erregungsfalle sich in dem sogenannten „Prädissoziationszustand" befindet.

Die Serien der schmalen Banden und die zwei benachbarten breiten Banden weisen darauf hin, daß insgesamt drei verschiedene Arten von Zustandsänderungen der erregten Chininsulfatmolekel möglich sind.

Das in Fig. 3 angeführte Niveauschema erlaubt die mittlere Anregungsenergie zu berechnen; dazu kann man die stärkste Bande $\lambda = 3800$ Å benutzen, weil sie die größte Wahrscheinlichkeit der Zustandsänderung hat. Man erhält rund 75 kcal/Mol. Nun ist andererseits die Hydratationswärme des neutralen Chininsulfats von Berthelot und Gaudechon[2]) zu 9,8 kcal nach dem folgenden Schema bestimmt worden:

$$Ch_2CO_4H_{2fest} + 2H_2O_{flüssig} = Ch_2SO_4H_2 . 2H_2O_{fest} + 9{,}8\,\text{kcal}.$$

Die spektralanalytisch berechnete Anregungsenergie kann nicht durch die Hydratationsenergie gedeckt werden, noch weniger reicht sie für die photochemische Erklärung der elektrischen Erscheinungen aus: die Ionenbildung verlangt eine weit größere Energie. Jetzt ist es auch verständlich, warum solche Lumineszenz- und elektrischen Erscheinungen so selten vorkommen, trotz einer so großen Zahl von bekannten Hydratationsreaktionen: die Hydratation selbst muß nur als ein Nebenvorgang angesehen werden, der Hauptvorgang kann, wie schon Schmidt[3]) vermutet hat, seine Ursache in der inneren Strukturänderung haben. Es ist auch möglich, daß in der Energiemenge des Kristallgitters durch die Wasserabgabe Änderungen entstehen, die genügen, um die nötige Anregungsenergie ergänzen zu können.

Wenn die innere Strukturänderung tatsächlich die Quelle der Anregungsenergie ist, so muß sich das doch auf irgend eine Art in dem

---

[1]) V. Henri, Structure des Molécules, 1925.
[2]) Ann. chim. phys. (7) **29**. 443, 1903.
[3]) l. c.

Absorptionsspektrum bemerkbar machen. Um auch nun von dieser Seite her eine Klärung schaffen zu können, sind weitere Versuche angestellt worden. Aber es existiert noch eine dritte Möglichkeit, eine Erklärung für die hohe Anregungsenergie zu finden. Neulich hat Dhar[1]) in seiner Arbeit über die Ionenerzeugung bei chemischen Reaktionen einen Versuch gemacht, den Mechanismus induzierter, photochemischer und katalytischer Reaktionen von einem Standpunkt aus zu erklären; er meint nämlich, daß die bei der Reaktion freigewordenen Ionen d[illegible]anderen Molekeln aktivieren könnten; solche aktivierte Molekeln hä[illegible]dann auch eine erhöhte Tendenz in Reaktion zu treten.

Im Falle der Chemilumineszenz könne die Aktivierungsenergie mit der Wärmetönung zusammen für einige Molekeln einen hohen Betrag erreichen, der sogar die Reaktionsenergie pro Molekel bedeutend übertreffen kann.

Welche von diesen drei Anschauungen mehr Wahrscheinlichkeit hat, die Annahme der inneren Strukturänderungen, Verschiedenheit der Gitterenergie oder die Aktivierung durch Ionen, auf diese Frage kann zurzeit noch keine definitive Antwort gegeben werden.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

---

[1]) N. R. Dhar, ZS. f. anorg. Chem. **159**. 103, 1926.

Notiz über die Herleitung der Minkowskischen Gleichungen für die Weltlinie eines Elektrons aus einem Variationsprinzip.

Von **V. Bursian** in Leningrad.

(Eingegangen am 28. Februar 1927.)

Es wird gezeigt, daß, wenn man die Differentialgleichungen der Weltlinie eines Elektrons aus einem Variationsprinzip ableiten will, die vierdimensionale Lagrangesche Funktion notwendig die Ruhmasse des Elektrons enthalten muß; das von J. Frenkel in seinem Lehrbuch [1]) angewandte Variationsverfahren, bei welchem die Masse des Elektrons als unbestimmter Faktor der Nebenbedingung auftritt, ist nicht zu Ende geführt; bei seiner Wahl der Lagrangeschen Funktion verschwindet dieser Faktor identisch.

Wenn wir eine Bewegungsaufgabe im Rahmen der Relativitätstheorie ins Vierdimensionale übersetzen, so erhalten wir eine rein geometrische Aufgabe: eine Wellenlinie zu finden, welche durch zwei vorgegebene Raumzeitpunkte (*a*) und (*b*) geht und ein längs dieser Kurve von (*a*) bis (*b*) erstrecktes Integral

$$\int_{\tau_a}^{\tau_b} L\, d\tau \tag{1}$$

stationär macht. τ bedeutet die Eigenzeit und L eine vierdimensional invariante Funktion der Koordinaten und ihrer Ableitungen nach τ, d. h. der Komponenten der Vierergeschwindigkeit $\dot{x}^\alpha$. Letztere sind nichts anderes als (in der Metrik der Welt) Richtungskosinusse der Weltlinie und unterliegen der einschränkenden Bedingung

$$G(\dot{x}^\alpha) \equiv \dot{x}^\alpha \dot{x}_\alpha + 1 = 0. \tag{2}$$

Wir wollen zunächst zeigen, daß die Differentialgleichungen dieses Problems ganz allgemein lauten:

$$\frac{d}{d\tau}\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\alpha} - \frac{\partial L}{\partial x^\alpha} + \frac{d}{d\tau}\dot{x}^\alpha\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^\beta}\dot{x}^\beta - L\right) = 0. \tag{3}$$

Bei der Ausführung der Variation von (1) kann man so verfahren, daß man τ als Eigenzeit der gesuchten Lösungskurve ansieht, und die variierten Vergleichskurven so beschreibt, daß die Variationen δx^α als Funktionen von τ angesehen werden. Dann kann man die Nebenbedingung (2) in der Art berücksichtigen, daß man aus ihr $d\tau$ bestimmt:

$$d\tau = \sqrt{-dx^\alpha dx_\alpha}$$

[1]) J. Frenkel, Lehrbuch der Elektrodynamik, S. 324 ff. Berlin, Springer, 1926.

und in Betracht zieht, daß das zeitartige Bogenelement der variierten Kurve, welches einem Zuwachs der Eigenzeit der nichtvariierten Kurve um $d\tau$ entspricht, gleich ist:

$$\overline{d\tau} = d\tau + \delta d\tau = d\tau - \frac{dx_\alpha \delta dx^\alpha}{d\tau} = d\tau - \dot{x}_\alpha d\delta x^\alpha, \tag{4}$$

da wegen der Geschlossenheit des Vierecks dx^α, δx^α, $\overline{dx}^\alpha$, $\delta x^\alpha + d\delta x^\alpha$ die Zeichen d und δ vertauscht werden dürfen [1]).

Für die Variation der $\dot{x}^\alpha$ erhalten wir, da ja $\overline{d\tau} \neq d\tau$ ist:

$$\delta \frac{dx^\alpha}{d\tau} = \frac{\delta dx^\alpha}{d\tau} - \frac{dx^\alpha}{d\tau^2} \delta d\tau = \frac{d\delta x^\alpha}{d\tau} + \dot{x}^\alpha \dot{x}_\beta \frac{d\delta x^\beta}{d\tau}. \tag{5}$$

Die Zeichen δ und $d/d\tau$ sind nicht vertauschbar, sondern genügen der Transitivitätsgleichung (5). Die Variationen δx^α verschwinden an den Grenzen des Integrals, und die Grenzen selbst sind bei diesem Verfahren nicht zu variieren, da ja τ gemeinsamer Integrationsparameter für alle Vergleichskurven ist. Es ist also

$$\delta \int_{\tau_a}^{\tau_b} L d\tau = \int_{\tau_a}^{\tau_b} \left(\delta L + L \frac{\delta d\tau}{d\tau} \right) d\tau = 0. \tag{6}$$

Berücksichtigt man bei der Umformung des Integranden (4), (5) und das Verschwinden der Variationen an den Grenzen, so erhält man die Gleichungen (3).

Diese Gleichungen zusammen mit der Beziehung (2) sind nicht alle voneinander unabhängig, worauf wir aber hier nicht eingehen wollen.

Herr Frenkel befolgt eine andere Methode [2]), bei welcher die Berücksichtigung der Nebenbedingung (2) dadurch erreicht wird, daß sie, mit einem unbestimmten Faktor $\mu(\tau)$ versehen, unter dem Integralzeichen eingeführt wird. Dabei ist aber zu beachten, daß nun die Nebenbedingung (2) in ihrer ursprünglichen Gestalt für jede Vergleichskurve als gültig angesehen wird; τ bedeutet jetzt also die Eigenzeit auf jeder Kurve. Deshalb wird die obere Grenze (wenn wir, der Einfachheit wegen, für alle Kurven $\tau_a = 0$ setzen) jetzt variabel; dagegen dürfen wir jetzt bei der Ausführung der Variation die Zeichen δ und $d/d\tau$ vertauschen. Nennen wir

$$L + \mu G = L^*,$$

[1]) Wir betrachten die Komponenten des metrischen Fundamentaltensors als Konstante, entsprechend der Metrik des speziellen Relativitätsprinzips.

[2]) Vgl. z. B. R. Courant und D. Hilbert, Methoden der mathematischen Physik, S. 175, oder O. Bolza, Vorlesungen über Variationsrechnung, Kap. XI. Vom mathematischen Standpunkt wäre es am einfachsten, das Problem in einer homogenisierten Parameterdarstellung zu behandeln.

so bringt die Veränderlichkeit der oberen Grenze zweierlei mit sich: erstens wird

$$\delta \int_0^{\tau_b} L^* d\tau = (L^* d\tau)_b + \int_0^{\tau_b} \delta L^* d\tau, \tag{7}$$

und zweitens wird die bei der Umformung des Integranden rechts auftretende vollständige Ableitung nach der Integration nicht verschwinden; wir erhalten:

$$\delta \int_0^{\tau_b} L^* d\tau = \left[L^* \delta\tau + \frac{\partial L^*}{\partial \dot{x}^a} \delta x^a \right]_b - \int_0^{\tau_b} D_a(L^*) \delta x^a d\tau, \tag{8}$$

wo $D_a(L^*)$ die Variationsableitung bedeutet. Setzen wir die $D_a(L^*)$ gleich Null und nehmen noch (2) hinzu, so erhalten wir die Differentialgleichungen:

$$\frac{d}{d\tau} \frac{\partial (L + \mu G)}{\partial \dot{x}^a} - \frac{\partial (L + \mu G)}{\partial x^a} = 0, \quad G = 0, \tag{9}$$

welche fünf unbekannte Funktionen x^a, μ enthalten, und zwar in den x^a zweiter Ordnung und in μ erster Ordnung sind. Da zur Bestimmung der neun Integrationskonstanten nur acht Daten $(x^a)_a$ und $(x^a)_b$ vorhanden sind, so erhalten wir eine einparametrige Lösungsschar von (9). Damit die Variation des Integrals (8) links verschwindet, muß aber noch die Klammer rechts verschwinden. Daraus ist die überzählige Konstante zu bestimmen. Denken wir uns für jede Kurve dieser Schar das τ_b, d. h. die Eigenzeit für den Raumzeitpunkt (b), durch welchen sie ja alle gehen, berechnet, so ist dieses τ_b eine Funktion der letzten noch nicht bestimmten Konstante dagegen bedeutet das τ_b in der oberen Grenze des Integrals (7) rechts den Wert von $(\tau_b)^0$ auf der gesuchten Lösungskurve im Punkte (b). Daher bedeutet das $(\delta x^a)_b$ in (8) den raumzeitlichen Abstand des Punktes auf der variierten Kurve, welcher für $\tau = (\tau_b)^0$ auf dieser Kurve erreicht wird, vom Punkte (b). Nun ist es klar, daß bis auf Größen höherer Ordnung

$$(\delta x^a)_b = -(\dot{x}^a) \delta \tau_b$$

ist. Denn wenn auf einer Kurve $\tau_b > (\tau_b)^0$ ist, so weist der Vektor $(\delta x^a)_b$ entgegen der Richtung der wachsenden τ, wie man sich leicht durch eine Skizze überzeugen kann. Dadurch wird die Klammer in (8) gleich

$$\left[L^* - \frac{\partial L^*}{\partial \dot{x}^a} \dot{x}^a \right] \delta \tau_b$$

und man gewinnt die Gleichung, aus der die letzte Konstante zu bestimmen ist, indem man diesen Ausdruck gleich Null setzt. Diese Gleichung

$$L^* - \frac{\partial L^*}{\partial \dot{x}^a}\,\dot{x}^a = 0 \tag{10}$$

muß für den Punkt (b) gelten; da wir aber den Punkt (b) an jeder Stelle entlang der Lösungskurve wählen können, so muß diese Gleichung für alle Punkte gelten. Daraus können wir nun, indem wir die Aufgabe zu Ende führen, für die spezielle Gestalt von G und beliebiges L den Faktor μ allgemein eliminieren, denn berechnen wir die „Legendresche Transformierte" für G, und beachten, daß $G = 0$ ist, so erhalten wir

$$G - \frac{\partial G}{\partial \dot{x}^a}\,\dot{x}^a = 2$$

und können anstatt (10) schreiben:

$$L - \frac{\partial L}{\partial \dot{x}^a}\,\dot{x}^a + 2\mu = 0.$$

Dadurch ist μ bestimmt:

$$\mu = \tfrac{1}{2}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}^a}\,\dot{x}^a - L\right). \tag{11}$$

und indem wir diesen Ausdruck in (9) einsetzen, erhalten wir die Gleichungen (3); dabei ist zu beachten, daß wir in (9) zuerst die angedeuteten Differentiationen ausführen müssen, wobei μ als Funktion von τ zu betrachten ist, und dann erst den Wert (11) einzusetzen haben.

Aus den Gleichungen (3) ergeben sich die in der Zusammenfassung aufgestellten Behauptungen ohne weiteres. Die von Frenkel benutzte Funktion

$$L = \frac{e}{c}\,\dot{x}^a \varphi_a \tag{12}$$

ist homogen in den $\dot{x}^a$ und ihre Legendresche Transformierte (11) verschwindet identisch. Der gewöhnliche Ansatz hingegen:

$$L = -m_0 c + \frac{e}{c}\,\dot{x}^a \varphi_a \tag{13}$$

liefert nach (3) die Gleichungen von Minkowski.

Es ist bekannt, daß, wenn man von einem Variationsprinzip der Elektrodynamik kontinuierlich verteilter Ladungen ausgeht, man zu dem Ausdruck (13) gelangt, wie es bereits mehrere Autoren gezeigt haben. Man hat dann das Feld in ein äußeres Feld und das Eigenfeld zu spalten und aus dem letzteren die „Massenwirkung" zu konstruieren. Will man

dabei für die Ruhmasse einen Ausdruck erhalten, welcher der Relativitätstheorie entsprechend mit der Ruhenergie gemäß der Beziehung

$$m_0 = \frac{E_0}{c^2}$$

zusammenhängt, so muß man noch die nicht elektromagnetischen Kräfte, welche das Elektron zusammenhalten, einführen (statisch abgeschlossenes System nach v. Laue). Die Lücke, die dadurch im elektromagnetischen Weltbilde entsteht, läßt das Programm der Theorie der punktförmigen Elektronen, für welches Frenkel eintritt, vollkommen berechtigt erscheinen. In dieser Theorie wird aber dem Elektron eine Masse definitionsmäßig zuerkannt, und es ist auch zu erwarten, daß sie in der Lagrangeschen Funktion explizite auftreten muß. Jedenfalls glaube ich in den vorstehenden Ausführungen gezeigt zu haben, daß der Versuch, den Begriff der Masse aus der Nebenbedingung (2) hervorzuholen, schon aus rein formalen Gründen nicht zum Ziele führt.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut.

Über die Bewegung einer zähen Flüssigkeit um eine dünne Kreisscheibe, die in dieser Flüssigkeit um ihre Achse schwingt.

Von **Iwao Kobayashi** in Breslau.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1927.)

Bei der Bestimmung des inneren Reibungskoeffizienten einer zähen Flüssigkeit nach dem Coulombschen Verfahren, nämlich durch die Dämpfung der Drehschwingung einer in der Flüssigkeit um ihre Achse schwingenden Scheibe, spielt die Bewegung der Flüssigkeit um die Scheibe die größte Rolle; es ist jedoch nicht gelungen, dieses Problem befriedigend zu lösen, da es große mathematische Schwierigkeiten bietet. Mit Benutzung elliptischer Koordinaten gelangt man zwar zum strengen Resultat[1]), aber es ist leider so kompliziert, daß eine numerische Ausrechnung fast ausgeschlossen ist.

O. E. Meyer hat dieses Problem zuerst behandelt und folgende Formel zwischen der Dämpfung k und dem inneren Reibungskoeffizienten η bekommen[2]):

$$k = \frac{\pi a^4}{2I}\sqrt{\frac{\varrho\eta n}{2}} + \frac{\pi a^3 \eta}{I}.$$

Dies Resultat stimmte mit den Experimenten ziemlich gut überein. Dieselbe Formel wurde auch von W. König gefunden[3]).

Trotzdem können wir diese Theorie keineswegs als einwandfrei anerkennen, da in der Theorie unstetige Bewegungen angenommen sind[4]), so daß es zweifelhaft erscheint, ob das zweite Glied dieser Formel richtig bestimmt ist oder nicht.

In der vorliegenden Arbeit wird dies Problem nach einer ganz anderen Methode behandelt, die unter gewissen Bedingungen eine Berechnung jedes Annäherungsgrades gestattet.

§ 1. Die Bewegungsgleichung der Flüssigkeit und die Grenzbedingungen an den Oberflächen der Scheibe usw. Nehmen wir Zylinderkoordinaten, deren Z-Achse mit der Drehungsachse der Scheibe und deren Anfangspunkt mit dem Mittelpunkt der Scheibe zusammenfällt, und nehmen wir ferner an, daß sämtliche Teilchen der Flüssigkeit um

---

[1]) I. Kobayashi, Proc. Nippon-Sugakubuturigak., 1921.
[2]) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **113**, 55, 1861; Wied. Ann. **32**, 642, 1887.
[3]) W. König, Wied. Ann. **32**, 215, 1887.
[4]) O. E. Meyer, l. c. 645, 1887.

die Z-Achse konzentrische Kreisbewegungen machen, dann kann die Bewegung nur durch die Winkelgeschwindigkeit ω um die Achse bestimmt werden, die von der Zeit t, z und dem Achsenabstand r abhängt.

Dann lautet die Bewegungsgleichung [1])

$$\varrho \frac{\partial \omega}{\partial t} = \eta \left\{ \frac{\partial^2 \omega}{\partial r^2} + \frac{3}{r} \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial z^2} \right\}, \tag{1}$$

wo ϱ die Dichte und η den inneren Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit bedeuten.

Die Grenzbedingungen lauten

$$\omega = \Re e\,[c\,e^{ipt}], \qquad r < a, \quad z = 0, \tag{2}$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial z} = 0, \qquad r > a, \quad z = 0, \tag{3}$$

$$\omega = 0, \qquad r = \infty; \; z = \infty. \tag{4}$$

(2) bedeutet gleichzeitig die Bewegung der Scheibe, deren Halbmesser a ist, wenn wir annehmen, daß auf der Oberfläche der Scheibe kein Gleiten der Flüssigkeit stattfindet, was sicher stets der Fall ist. c bedeutet die Amplitude der Schwingung der Scheibe und p die Frequenz, die als komplex anzunehmen ist.

Wir nehmen ferner an, daß die Scheibe unendlich dünn sei, damit die Grenzbedingungen (2) und (3) bedeutend einfacher ausgedrückt werden können. Da sich die Flüssigkeitsteile direkt an der Oberfläche der Scheibe immer mit dieser zusammen bewegen, können wir eine Scheibe von endlicher Dicke mit einer unendlich dünnen mit an ihr haftender Flüssigkeit als gleichwertig betrachten, ohne das Resultat wesentlich zu beeinflussen.

Die Bedingung (3) muß näher erklärt werden. Da in der Lösung, wie weiter unten ersichtlich ist, unbedingt ein Exponentialfaktor von z auftritt, müssen wir uns auf den halben Raum $z > 0$ oder $z < 0$ beschränken; infolgedessen kommt die Ebene $z = 0\,(r > a)$ selbst noch als Grenzfläche hinzu, auf der einer der Werte von ω oder $\frac{\partial \omega}{\partial z}$ angegeben werden muß, damit die Lösung eindeutig bestimmt werden kann. Der Ebene $z = 0\,(r > a)$ kommt wegen des Fehlens einer Unstetigkeit die Bedingung $\frac{\partial \omega}{\partial z} = 0$ zu.

---

[1]) Zu dieser Gleichung gelangt man aus den allgemeinen hydrodynamischen Gleichungen ohne äußere Kraft $\varrho \frac{Du}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \Delta u$ usw., ohne Vernachlässigung der Produktglieder der Geschwindigkeitskomponenten, wenn man diese auf Zylinderkoordinaten r, Θ und z transformiert und ω von Θ unabhängig annimmt, indem man $u = -\omega r \sin \Theta$, $v = \omega r \cos \Theta$ und $w = 0$ insetzt.

Wir wollen uns daher im folgenden auf den oberen Halbraum beschränken, in dem z positiv bleibt.

Bei (4) ist angenommen, daß sich die Flüssigkeit bis ins Unendliche ausdehnt, wo sie stets in Ruhe sein soll. In Wirklichkeit haben wir es immer mit einem endlichen Raume zu tun, aber wenn der Halbmesser und die Tiefe des Gefäßes $2a$ betragen, dann ist der Einfluß der Wände schon fast unmerklich, da ω bei $r = 2a$ wegen (9), bei $z = a$ wegen (7) von der Größenordnung von e^{-b} ist.

§ 2. Lösungen, die die zweite und die dritte Bedingung streng befolgen. Setzen wir in die Bewegungsgleichung (1) den Ansatz

$$\omega = e^{ipt}\frac{e^{-kz}}{r}u(r)$$

ein, so bekommen wir für die Bestimmung von $u(r)$ die Besselsche Differentialgleichung erster Ordnung:

$$\frac{d^2u}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{du}{dr} + \left(\beta^2 - \frac{1}{r^2}\right)u = 0,$$

wo $\beta^2 = k^2 - \frac{ip\varrho}{\eta}$, $k = \sqrt{\beta^2 + \frac{ip\varrho}{\eta}}$; und als eine Lösung $u(r) = J_1(\beta r)$, wo J_1 die Besselsche Funktion erster Art bedeutet.

Setzen wir $\beta = \frac{\xi}{a}$, $\sqrt{\frac{ip\varrho}{\eta}} = \frac{b}{a}$, wo $\Re\mathfrak{e}[b]$ und $\Im\mathfrak{m}[b]$ stets als positiv angenommen werden, dann bekommen wir

$$\omega = e^{ipt}\frac{1}{r}e^{-\sqrt{\xi^2+b^2}\frac{z}{a}}J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right).$$

Da ξ noch beliebig ist, multiplizieren wir diese Lösung mit $\frac{AJ_\nu(\xi)}{\xi^\lambda\sqrt{\xi^2+b^2}}$ und integrieren nach ξ zwischen $\xi = 0$ und $\xi = \infty$, dann ist

$$\omega = Ae^{ipt}\frac{1}{r}\int_0^\infty \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right)J_\nu(\xi)}{\xi^\lambda\sqrt{\xi^2+b^2}}e^{-\sqrt{\xi^2+b^2}\frac{z}{a}}d\xi.$$

Diese Lösung befriedigt ohne weiteres (4).

Wir wollen jetzt λ und ν so wählen, daß (3) auch befriedigt wird. Da

$$\left(\frac{\partial\omega}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{Ae^{ipt}}{ar}\int_0^\infty \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right)J_\nu(\xi)}{\xi^\lambda}d\xi$$

ist, muß das Integral

$$\int_0^\infty \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_\nu(\xi)}{\xi^\lambda}\, d\xi$$

für $r > a$ verschwinden.

Nun haben wir folgende Sätze:

$$\mu + \nu - \lambda + 1 > 0, \qquad \lambda \geqq 0.$$

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^\infty \frac{J_\mu\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_\nu(\xi)}{\xi^\lambda}\, d\xi \\ &= \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+\mu-\lambda+1}{2}\right)\left(\frac{r}{a}\right)^\mu}{2^\lambda \Gamma(\mu+1)\,\Gamma\left(\frac{\lambda+\nu-\mu+1}{2}\right)} F\left(\frac{\nu+\mu-\lambda+1}{2}, \frac{\mu-\lambda-\nu+1}{2}, \mu+1, \frac{r^2}{a^2}\right), \; r<a; \\ &= \frac{\Gamma\left(\frac{\mu+\nu-\lambda+1}{2}\right)\left(\frac{a}{r}\right)^\nu}{2^\lambda \Gamma(\nu+1)\,\Gamma\left(\frac{\lambda+\mu-\nu+1}{2}\right)} F\left(\frac{\mu+\nu-\lambda+1}{2}, \frac{\nu-\lambda-\mu+1}{2}, \nu+1, \frac{a^2}{r^2}\right), \; r>a, \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

wo F eine hypergeometrische Funktion

$$F(\alpha, \beta, \gamma, x) = 1 + \frac{\alpha \cdot \beta}{1 \cdot \gamma} x + \frac{\alpha(\alpha+1)\beta(\beta+1)}{1 \cdot 2 \cdot \gamma(\gamma+1)} x^2 + \cdots$$

bedeutet.

Daher verschwindet dieses Integral für $r > a$ nur, falls

$$\Gamma\left(\frac{\lambda+\mu-\nu+1}{2}\right) = \infty$$

oder

$$\frac{\lambda+\mu-\nu+1}{2} = 0$$

oder $= -n$ (negativ ganz), d. h. $\nu = \lambda + \mu + 1 + 2n$, $n = 0, 1, 2 \ldots$

Wenden wir diesen Satz auf unser Problem an, dann bekommen wir als ω, das (3) und (4) streng befriedigt,

$$\omega = A \frac{e^{ipt}}{r} \int_0^\infty \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_{\lambda+2+2n}(\xi)}{\xi^\lambda \sqrt{\xi^2+b^2}}\, e^{-\sqrt{\xi^2+b^2}\,\frac{z}{a}}\, d\xi, \qquad \lambda \geqq 0.$$

§ 3. Eine Lösung, die die erste Bedingung (2) auch annähernd befolgt. Wir wollen jetzt untersuchen, wie sich ω bei $z = 0$ $(r < a)$ verhält, und λ so bestimmen, daß (2) mit möglichst guter Annäherung befriedigt wird.

Diese Integration ist am bequemsten folgendermaßen auf der komplexen Ebene durchzuführen, wobei λ einfachheitshalber nur als ganz angenommen wird.

Wir nehmen ein Integral

$$\int \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) H^{(1)}_{\lambda+2+2n}(\xi)}{\xi^{\lambda}\sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi,$$

wo $H^{(1)}_{\lambda+2+2n}$ die erste Hankelsche Funktion $(\lambda+2+2n)$ter Ordnung bedeutet; und dessen Integrationsweg (Fig. 1) von $-\infty$ auf der reellen

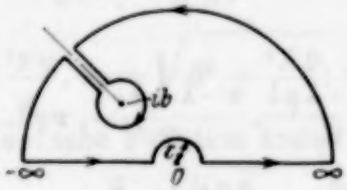


Fig. 1.

Fig. 2.

Achse nach $+\infty$ mit einem halbkreisförmigen Umweg (Radius ε) um $\xi = 0$, dann auf einem unendlich großen Kreise mit einem Schlauch um $\xi = ib$ wieder nach $-\infty$ läuft.

Da $\Re\mathfrak{e}\,[b] > 0$, $\Im\mathfrak{m}\,[b] > 0$ ist, liegt der Punkt $\xi = ib$ immer im zweiten Quadranten.

Wir zerschneiden den Integrationsweg in folgende fünf Teile:

(a) von $-\infty$ aus auf der reellen Achse bis nach $-\varepsilon$,

(b) auf dem Halbkreis um $\xi = 0$ mit Radius ε,

(c) von $+\varepsilon$ aus auf der reellen Achse nach $+\infty$,

(d) auf dem großen Halbkreis,

(e) auf dem Schlauch um $\xi = ib$.

Im folgenden sind die Integrale auf (b) und (e) folgendermaßen mit O bzw. B bezeichnet:

$$O = \int \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) H^{(1)}_{\lambda+2+2n}(\xi)}{\xi^{\lambda}\sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\varepsilon,$$

auf (b), aber von $+\varepsilon$ nach $-\varepsilon$.

$$B = \int \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) H^{(1)}_{\lambda+2+2n}(\xi)}{\xi^\lambda \sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi,$$

auf (e), aber wie Fig. 2.

Da das Integral auf (d) bei $r < a$ verschwindet, haben wir:

$$\oint = \int_{-\infty}^{-\varepsilon} - O + \int_{\varepsilon}^{\infty} - B = 0.$$

Nun ist

$$H^{(1)}_p(e^{i\pi}\xi) = e^{-i\pi p}\{H^{(1)}_p(\xi) - 2J_p(\xi)\};$$

daher wird

$$\int_{-\infty}^{-\varepsilon} = -e^{-i2\pi\lambda} \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) H^{(1)}_{\lambda+2+2n}(\xi)}{\xi^\lambda \sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi$$

$$+ 2e^{-i2\pi\lambda} \int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_{\lambda+2+2n}(\xi)}{\xi^\lambda \sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi.$$

Da λ als ganz angenommen ist, wird

$$= -\int_{\varepsilon}^{\infty} + 2\int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_{\lambda+2+2n}(\xi)}{\xi^\lambda \sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi.$$

Daher

$$\oint = 2\int_{\varepsilon}^{\infty} \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_{\lambda+2+2n}(\xi)}{\xi^\lambda \sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi - O - B = 0.$$

Somit bekommen wir, falls ε gegen 0 konvergiert,

$$\int_0^{\infty} \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_{\lambda+2+2n}(\xi)}{\xi^\lambda \sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi = \frac{1}{2}(O+B). \tag{6}$$

Da $H^{(1)}_{\lambda+2+2n}(\xi)$ bei $\xi = 0$ einen $(\lambda+2+2n)$-fachen Pol hat, nimmt O im allgemeinen folgende Gestalt an:

$$c_0 r^{2\lambda+2n+1} + c_1 r^{2\lambda+2n-1} + \cdots + c_{\lambda+n-1} r^3 + c_{\lambda+n} r.$$

Wegen (2) muß $\omega_{z=0}$, für $r < a$, gleich $c e^{ipt}$, oder das Integral (6) gleich $\frac{cr}{A}$ sein. Da aber O, wie unten auseinandergesetzt wird, den Hauptwert des Integrals (6) bildet, während B nur den Korrektionswert liefert, muß O beinahe $\frac{2cr}{A}$ gleich sein; also müssen λ, n und folglich O und A folgende Werte annehmen:

$$\lambda = 0; \quad n = 0; \quad O = \frac{2cr}{A} = \frac{2r}{ab}; \quad A = cab.$$

Daher bekommt ω folgende Gestalt:

$$\omega = e^{ipt} \frac{cab}{r} \int_0^\infty \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_2(\xi)}{\sqrt{\xi^2 + b^2}} e^{-\sqrt{\xi^2+b^2}\,\frac{z}{a}} d\xi. \tag{7}$$

B kann folgendermaßen berechnet werden (hierzu Fig. 2).

$$B = \int_{\infty + i\infty}^{ib} \text{links} + \oint_{\xi = ib} + \int_{ib}^{\infty + i\infty} \text{rechts}.$$

Das zweite Glied verschwindet, falls der Schlauch unendlich dünn wird, erleidet aber einen Vorzeichenwechsel und wird

$$= 2 \int_{\infty + i\infty}^{ib} \text{links} \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) H_2^{(1)}(\xi)}{\sqrt{\xi^2 + b^2}} d\xi.$$

Setzen wir $\xi = ib\zeta$, so wird

$$B = +2 \int_1^\infty \frac{J_1\left(ib\frac{r}{a}\zeta\right) H_2^{(1)}(ib\zeta)}{\sqrt{\zeta^2 - 1}} d\zeta.$$

Von den bei dieser Transformation vorkommenden Doppelvorzeichen ist das (+)-Vorzeichen zu nehmen. Denn durch den Grenzübergang zu $\Re e\,[b] = 0$ reduziert sich die Integration auf dem linken Ufer des Schlauches in die auf der reellen negativen Achse, und daraus erhellt die obige Angabe sofort.

Die weitere Berechnung wird bedeutend vereinfacht, falls b gegen 1 groß ist.

b ist eine reine komplexe Zahl, die durch $b = \sqrt{i\frac{p\varrho}{\eta}}\,a$ definiert wird, und von der sowohl der reelle als auch der imaginäre Teil positiv sind. p bedeutet die Schwingungszahl der Scheibe in 2π sec und ist auch komplex, aber der imaginäre Teil ist absolut genommen viel kleiner als der reelle. Daher kann b auch folgendermaßen dargestellt werden:

$$b = e^{i\frac{\pi}{4}}\sqrt{\frac{p\varrho}{\eta}}\,a. \tag{8}$$

Wie aus der Tabelle in § 10 ersichtlich ist, ist b gewöhnlich eine recht große Zahl.

Bei großem b können wir im obigen Integral für $H_{\frac{1}{2}}^{(1)}(i\,b\,\xi)$ immer, dagegen für $J_1\left(i\,b\,\frac{r}{a}\,\xi\right)$ nur wenn $\frac{r}{a}$ nicht sehr klein ist, die asymptotischen Ausdrücke einsetzen. Wenn wir e^{-b} und die höheren Potenzen von $\frac{1}{b}$ vernachlässigen, bekommen wir bei nicht sehr kleinem $\frac{r}{a}$:

$$H_{\frac{1}{2}}^{(1)}(i\,b\,\xi) = \frac{e^{-b\xi - i\frac{5\pi}{4}}}{\sqrt{i\frac{\pi}{2}\,b\,\xi}}, \qquad J_1\left(i\,b\,\frac{r}{a}\,\xi\right) = \frac{e^{b\frac{r}{a}\xi + i\frac{3\pi}{4}} + e^{-b\frac{r}{a}\xi - i\frac{3\pi}{4}}}{\sqrt{i\,2\pi\,b\,\frac{r}{a}\,\xi}};$$

und

$$B = -\frac{2}{\pi\,b\sqrt{\frac{r}{a}}}\int_1^\infty \frac{e^{-b\left(1-\frac{r}{a}\right)\xi}}{\xi\sqrt{\xi^2-1}}\,d\xi = -\frac{2}{\pi\,b\sqrt{\frac{r}{a}}}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi.$$

Da diesem Ausdruck von B nur dann ein endlicher Wert zukommt, wenn r sehr nahe an a liegt, können wir den Faktor $\sqrt{\frac{r}{a}}$ weglassen, ohne den Wert merklich zu beeinflussen.

Bei kleinem $\frac{r}{a}$ ist es von vornherein klar, daß B von der Größenordnung von e^{-b} ist, so können wir mit diesem einzigen Ausdruck alle Fälle darstellen.

Wir bekommen also, für alle Werte von r kleiner als a:

$$B = -\frac{2}{\pi\,b}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi:$$

folglich:

$$\int_0^\infty \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_2(\xi)}{\sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi = \frac{1}{2}(O+B) = \frac{r}{ab}\left\{1 - \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right) b \sec\varphi}\, d\varphi\right\},$$

wo ein Faktor $\frac{r}{a}$ im zweiten Gliede wieder fortgelassen ist.

Daher bekommen wir:

$$\omega_{\substack{z=0\\ r<a}} = c\, e^{ipt}\left\{1 - \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right) b \sec\varphi}\, d\varphi\right\}. \tag{9}$$

Die physikalische Bedeutung dieses Ausdrucks ist folgende: die Flüssigkeit unmittelbar an der Oberfläche der Scheibe bewegt sich mit fast derselben Winkelgeschwindigkeit wie die der Scheibe, solange r kleiner als a bleibt, aber falls sich r an a annähert, nimmt die Winkelgeschwindigkeit nach dem Rande hin immer mehr ab, so daß sie am Rande $(r = a)$ $\frac{1}{2}\, c\, e^{ipt}$ beträgt.

Daher befolgt die Lösung (7) die Bedingung (2) in der Nähe des Randes nicht mehr.

Der Ausdruck von $\omega_{z=0}$ für $r > a$ wird mit Hilfe des Integrals

$$\int \frac{H_1^{(1)}\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_2(\xi)}{\sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi$$

in ähnlicher Weise erhalten.

Nach der Spaltung des Integrals in fünf Teile, bekommen wir wieder, da (d) diesmal bei $r > a$ verschwindet:

$$\int_0^\infty \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_2(\xi)}{\sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi = \frac{1}{2}(O+B),$$

wo

$$O = \int_0^\infty \frac{H^{(1)}\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_2(\xi)}{\sqrt{\xi^2+b^2}}\, d\xi, \quad \text{auf } (b), \text{ aber von } +\varepsilon \text{ nach } -\varepsilon;$$

und

$$B = \int_0^\infty \frac{H_1^{(1)}\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_2(\xi)}{\sqrt{\xi^2 + b^2}}\, d\xi, \quad \text{auf } (e), \text{ aber wie Fig. 2.}$$

O verschwindet diesmal, während B wird:

$$B = \int_{\infty + i\infty}^{ib} \text{links} + \oint_{\xi = ib} + \int_{ib}^{\infty + i\infty} \text{rechts} = 2 \int_{\infty + i\infty}^{ib} \text{links} \frac{H_1^{(1)}\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_2(\xi)}{\sqrt{\xi^2 + b^2}}\, d\xi$$

$$= 2 \int_1^\infty \frac{H_1^{(1)}\left(ib\frac{r}{a}\zeta\right) J_2(ib\zeta)}{\sqrt{\zeta^2 - 1}}\, d\zeta = \frac{2}{\pi b \sqrt{\frac{r}{a}}} \int_0^{\pi/2} e^{-\left(\frac{r}{a} - 1\right) b \sec\varphi}\, d\varphi.$$

Daher wird

$$\omega_{\substack{z=0 \\ r>a}} = \frac{c}{\pi} e^{ipt} \sqrt{\frac{a}{r}}^3 \int_0^{\pi/2} e^{-\left(\frac{r}{a} - 1\right) b \sec\varphi}\, d\varphi. \tag{9'}$$

In diesem Ausdruck darf der Faktor $\frac{a}{r}$ auch fortgelassen werden.

Bei $r = a$ sind die beiden $\omega_{z=0}$ für $r < a$ und $r > a$ stetig und haben den gemeinsamen Wert $\frac{c}{2} e^{ipt}$.

Um den Verlauf von $\omega_{z=0}$ zu veranschaulichen, ist er in Fig. 3 graphisch dargestellt, wobei b einfachheitshalber durch $|b|$ ersetzt ist.

$\left(\frac{\partial \omega}{\partial z}\right)_{z=0}$ ist bei $r < a$ nicht mehr gleich 0, sondern gleich $-\frac{cb}{a} e^{ipt}$, was aus der allgemeinen Formel (5) sofort zu ersehen ist.

§ 4. Die erste Zusatzlösung. Da die obige Lösung im folgenden immer zugrunde gelegt wird, wollen wir sie mit ω^0 bezeichnen und nochmals hier zusammenfassen:

$$\omega^0 = \frac{c\,a\,b}{r} e^{ipt} \int_0^\infty \frac{J_1\left(\frac{r}{a}\xi\right) J_2(\xi)}{\sqrt{\xi^2 + b^2}}\, e^{-\sqrt{\xi^2 + b^2}\,\frac{z}{a}}\, d\xi. \tag{7'}$$

und bei $z = 0$,

$$\left.\begin{aligned} \omega^0_{\substack{z=0\\ r<a}} &= c\,e^{ipt}\left\{1 - \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}, \\ \omega^0_{\substack{z=0\\ r>a}} &= c\,e^{ipt}\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(\frac{r}{a}-1\right)b\sec\varphi}\,d\varphi, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial\omega}{\partial z}\right)_{\substack{z=0\\ r<a}} &= -\frac{cb}{a}\,e^{ipt}, \\ \left(\frac{\partial\omega}{\partial z}\right)_{\substack{z=0\\ r>a}} &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Wir wollen jetzt eine Zusatzlösung ω' suchen, die nicht nur die Bewegungsgleichung (1) und die letzteren zwei Bedingungen (3) und (4) streng befriedigt, sondern noch mit ω^0 zusammen (2) besser als ω^0 allein genügt.

Wir bezeichnen mit $\omega^0(r, \alpha)$ ein solches ω^0, in dem die sämtlichen a mit α vertauscht sind, und denken uns eine Funktion, die folgendermaßen definiert ist:

$$\omega^0(r, \alpha) - \omega^0(r, \alpha - \Delta\alpha) = \frac{\partial\,\omega^0(r, \alpha)}{\partial\alpha}\Delta\alpha.$$

Wenn wir diese Funktion nach z differenzieren und dann $z = 0$ setzen, so ist wegen (10)[1]):

$$\begin{aligned} \left\{\frac{\partial^2\omega^0(r, \alpha)}{\partial\alpha\,\partial z}\right\}_{z=0}\Delta\alpha &= \left\{\frac{\partial\,\omega^0(r, \alpha)}{\partial z}\right\}_{z=0} - \left\{\frac{\partial\,\omega^0(r, \alpha-\Delta\alpha)}{\partial z}\right\}_{z=0} \\ &= -\frac{cb}{a}\,e^{ipt}, \quad \alpha > r > \alpha - \Delta\alpha; \\ &= 0, \quad r > \alpha, \quad \alpha - \Delta\alpha > r. \end{aligned} \tag{11}$$

Wir zerlegen α stückweise, bilden für jedes Stück $\frac{\partial\,\omega^0(r, \alpha)}{\partial\alpha}\Delta\alpha$ und setzen daraus ω' folgendermaßen zusammen:

$$\omega' = \sum\frac{\partial\,\omega^0(r, \alpha)}{\partial\alpha}\Delta\alpha\cdot f(\alpha),$$

---

[1]) $\left\{\frac{\partial^2\omega^0(r, \alpha)}{\partial\alpha\,\partial z}\right\}_{z=0}$ wird unendlich, falls $r = a$, aber $\left\{\frac{\partial^2\omega^0(r, \alpha)}{\partial\alpha\,\partial z}\right\}_{z=0}\Delta\alpha$ bleibt endlich.

wo

$$f(\alpha) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi, \quad \alpha < a;$$
$$= 0, \qquad \alpha > a.$$

Dann bekommen wir, wenn $\Delta\alpha$ in $d\alpha$ übergeht:

$$\omega' = \frac{1}{\pi}\int_0^a d\alpha \int_0^{\pi/2} d\varphi \cdot \frac{\partial\,\omega^0(r,\alpha)}{\partial\alpha}\, e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}. \tag{12}$$

Da es schon ohne weiteres klar ist, daß diese Lösung die Bewegungsgleichung (1) und die Bedingung (4) befriedigt, wollen wir untersuchen, ob sie auch (3) genügt.

$$\left(\frac{\partial\,\omega'}{\partial z}\right)_{z=0} = \frac{1}{\pi}\int_0^a d\alpha \int_0^{\pi/2} d\varphi \left\{\frac{\partial^2\,\omega^0(r,\alpha)}{\partial\alpha\,\partial z}\right\}_{z=0} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi},$$

$$= \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^a d\alpha \left\{\frac{\partial^2\,\omega^0(r,\alpha)}{\partial\alpha\,\partial z}\right\}_{z=0} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}.$$

Wegen (11) wird:

$$= \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} d\varphi \left(-\frac{c\,b}{a}\,e^{ipt}\right) e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}, \qquad r < a,$$

$$= -\frac{c\,b}{\pi\,a}\,e^{ipt}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi, \qquad r < a.$$

Aber bei $r > a$ wird, da α zwischen 0 und a variiert und daher immer kleiner als r bleibt,

$$\left(\frac{\partial\,\omega'}{\partial z}\right)_{z=0} = 0, \qquad r > a.$$

Die Bedingung (3) ist also erfüllt.

Der Verlauf von ω' bei $z = 0$ ist folgendermaßen zu finden.

Durch partielle Integration nach α wird, unter Berücksichtigung, daß $\omega^0(r, 0) = 0$ wird:

$$\omega'_{z=0} = \frac{1}{2}\,\omega^0(r,a)_{z=0} - \frac{1}{\pi}\int_0^a d\alpha \int_0^{\pi/2} d\varphi\, \{\omega^0(r,\alpha)\}_{z=0}\,\frac{d}{d\alpha}\, e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}.$$

Setzen wir

$$\omega^0(r,\alpha)_{z=0} = c\,e^{ipt}\left\{1-\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{\alpha}\right)b\sec\psi}\,d\psi\right\}, \quad r<\alpha.$$

$$= c\,e^{ipt}\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(\frac{r}{\alpha}-1\right)b\sec\psi}\,d\psi, \qquad r>\alpha$$

ein, so bekommen wir bei $r<a$:

$$\omega'_{\substack{z=0\\ r<a}} = \frac{1}{2}\omega^0(r,a)_{z=0}$$

$$-\frac{1}{\pi}\int_r^a d\alpha\int_0^{\pi/2} d\varphi\,\frac{d}{d\alpha}e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,c\,e^{ipt}\left\{1-\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{\alpha}\right)b\sec\psi}\,d\psi\right\}$$

$$-\frac{1}{\pi}\int_0^r d\alpha\int_0^{\pi/2} d\varphi\,\frac{d}{d\alpha}e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,c\,e^{ipt}\,\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(\frac{r}{\alpha}-1\right)b\sec\psi}\,d\psi,$$

$$= c\,e^{ipt}\left\{\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{\alpha}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right.$$

$$+\frac{1}{\pi^2}\int_r^a d\alpha\int_0^{\pi/2} d\varphi\,\frac{d}{d\alpha}e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{\alpha}\right)b\sec\psi}\,d\psi$$

$$\left.-\frac{1}{\pi^2}\int_0^r d\alpha\int_0^{\pi/2} d\varphi\,\frac{d}{d\alpha}e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(\frac{r}{\alpha}-1\right)b\sec\psi}\,d\psi\right\}.$$

Nach einer Umrechnung wird:

$$\omega'_{\substack{z=0\\ r<a}} = c\,e^{ipt}\left[\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi-\frac{3}{2\pi^2}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^2\right.$$

$$+\frac{1}{\pi^2}\left\{\int_r^a d\alpha\int_0^{\pi/2}\frac{d}{d\alpha}e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\int_0^{\pi/2}\left\{e^{-\left(1-\frac{r}{\alpha}\right)b\sec\psi}-e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\psi}\right\}d\psi\right.$$

$$\left.\left.-\int_0^r d\alpha\int_0^{\pi/2}\frac{d}{d\alpha}e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\int_0^{\pi/2}\left\{e^{-\left(\frac{r}{\alpha}-1\right)b\sec\psi}-e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\psi}\right\}d\psi\right]\right.$$

Da ω' nur in der Nähe von $r = a$ einen beträchtlichen Wert hat, aber sonst immer sehr klein sein muß, und da im obigen Ausdruck das dritte Glied bei $r = a$ keinen größeren Wert als von der Ordnung von $\frac{1}{b^2}$ annimmt, so können wir das dritte Glied gegen das erste und zweite vernachlässigen und bekommen

$$\omega'_{\substack{z=0\\r<a}} = c\, e^{ipt}\left\{\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi - \frac{3}{2\pi^2}\left|\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right|^2\right\},$$

und daher

$$(\omega^0+\omega')_{\substack{z=0\\r<a}} = c\, e^{ipt}\left\{1 - \frac{3}{2\pi^2}\left|\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right|^2\right\}.$$

$\omega^0 + \omega'$ befriedigt also (2) besser als ω^0 und ist daher die gesuchte Lösung.

Bei $r > a$ wird $\omega'_{z=0}$:

$$\omega'_{\substack{z=0\\r>a}} = c\, e^{ipt}\left\{\frac{1}{2\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(\frac{r}{a}-1\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right.$$

$$\left. - \frac{1}{\pi^2}\int_0^a d\alpha \int_0^{\pi/2} \frac{d}{d\alpha} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi \int_0^{\pi/2} e^{-\left(\frac{r}{a}-1\right)b\sec\psi}\, d\psi\right\}.$$

Bei $r = a$ sind die beiden $\omega'_{z=0}$ für $r < a$ und $r > a$ stetig und haben den gemeinsamen Wert $\frac{1}{8}\, c\, e^{ipt}$, mit Vernachlässigung höherer Potenzen von $\frac{1}{b}$.

Der Verlauf von $(\omega^0 + \omega')_{z=0}$ ist in Fig. 3 gezeichnet.

§ 5. Die zweite Zusatzlösung. Setzen wir den Ausdruck von ω' (12), an Stelle von $\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{a}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi$ den Ausdruck

$$\frac{3}{2\pi^2}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{a}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^2$$

ein, und bezeichnen diesen mit ω'', dann lautet die Beziehung:

$$\omega'' = \frac{3}{2\pi^2}\int_0^a d\alpha\,\frac{\partial\omega^0(r,\alpha)}{\partial\alpha}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^2. \tag{13}$$

ω'' befriedigt offenbar (1) und (4).

Wenn wir ω'' nach z differenzieren und $z = 0$ setzen, so wird

$$\frac{2\pi^2}{3}\left(\frac{\partial\omega''}{\partial z}\right)_{z=0} = \int_0^a d\alpha\left\{\frac{\partial^2\omega^0(r,\alpha)}{\partial\alpha\,\partial z}\right\}_{z=0}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^2;$$

wegen (11):

$$= -\frac{cb}{a}e^{ipt}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^2, \qquad r<a,$$

$$= 0, \qquad r>a,$$

also (3) ist auch erfüllt.

$\underset{r<a}{\omega''_{z=0}}$ ist ähnlicherweise wie $\underset{r<a}{\omega'_{z=0}}$ zu berechnen.

Durch partielle Integration nach α wird

$$\frac{2\pi^2}{3}\underset{r<a}{\omega''_{z=0}} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^2\omega^0(r,a) - \int_0^a d\alpha\,\omega^0(r,\alpha)\frac{d}{d\alpha}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^2$$

oder nach Einsetzen von (9) und einer Umordnung wird

$$= c\,e^{ipt}\left\{\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^2 - \frac{5}{3\pi}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^3\right.$$

$$+\frac{1}{\pi}\int_r^a d\alpha\frac{d}{d\alpha}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^2\int_0^{\pi/2}\left\{e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\psi} - e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\psi}\right\}d\psi$$

$$\left.-\frac{1}{\pi}\int_0^r d\alpha\frac{d}{d\alpha}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^2\int_0^{\pi/2}\left\{e^{-\left(\frac{r}{a}-1\right)b\sec\psi} - e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\psi}\right\}d\psi\right\}.$$

Dann fällt aus demselben Grunde wie bei $\underset{r<a}{\omega'_{z=0}}$ das dritte und vierte Glied fort, und wir bekommen:

$$\underset{r<a}{\omega''_{z=0}} = c\,e^{ipt}\left\{\frac{3}{2\pi^2}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^2 - \frac{5}{2\pi^3}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\,d\varphi\right\}^3\right\}.$$

Daher wird

$$(\omega^0 + \omega' + \omega'')_{\substack{z=0\\ r<a}} = c\, e^{ipt}\left\{1 - \frac{5}{2\pi^3}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^3\right\}.$$

$\omega^0 + \omega' + \omega''$ befriedigt also (2) besser als ω^0 oder $\omega^0 + \omega'$.

Somit ist ω'' die zweite Zusatzlösung.

Die Berechnung von $\underset{\substack{z=0\\ r>a}}{\omega''}$ wollen wir hier unterlassen, weil sie nicht von großer Bedeutung ist und keine so elegante Gestalt hat, wie

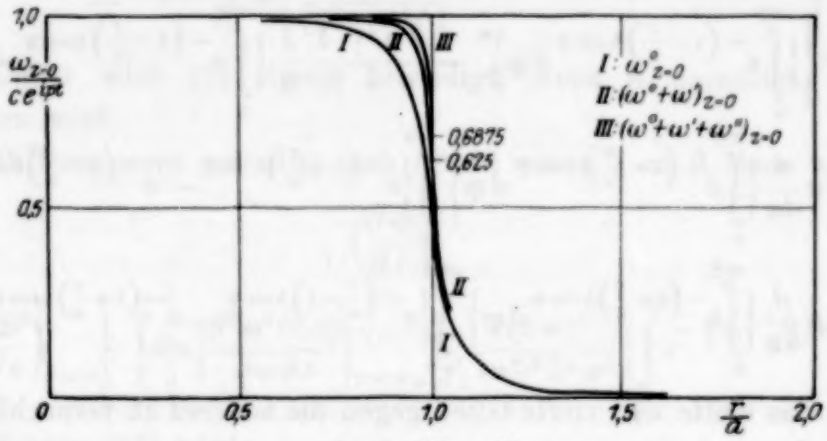


Fig. 3. $|b| = 10$.

$\underset{\substack{z=0\\ r<a}}{\omega''}$. Doch schließt sich $\underset{\substack{z=0\\ r>a}}{\omega''}$ bei $r = a$ stetig mit $\underset{\substack{z=0\\ r<a}}{\omega''}$ zusammen, wo sie den gemeinsamen Wert $\frac{1}{16}\, c\, e^{ipt}$ haben.

§ 6. Die allgemeinen Zusatzlösungen. Wir bekommen auf diese Weise immer weiter Zusatzlösungen. Sei

$$\{\omega^0 + \omega' + \cdots + \omega^{(n-1)}\}_{\substack{z=0\\ r<a}} = c\, e^{ipt}\left\{1 - \frac{(2n)!}{(n!)^2 2^n \pi^n}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n\right\}$$

und die n-te Zusatzlösung

$$\omega^{(n)} = \frac{(2n)!}{(n!)^2 2^n \pi^n}\int_0^a \frac{\partial\, \omega^0(r,\alpha)}{\partial\alpha}\, d\alpha \left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n.$$

Dann wird

$$\frac{(n!)^2 2^n \pi^n}{(2n)!}\,\underset{\substack{z=0\\ r<a}}{\omega^{(n)}} = \left(\frac{\pi}{2}\right)^n \omega^0(r,a) - \int_0^a \omega^0(r,\alpha)\,\frac{d}{d\alpha}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n d\alpha$$

und wegen (9)

$$= \left(\frac{\pi}{2}\right)^n c\, e^{ipt}\left\{1 - \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}$$

$$- \int_r^a c\, e^{ipt}\left\{1 - \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\psi}\, d\psi\right\}\frac{d}{d\alpha}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n d\alpha$$

$$- \int_0^r c\, e^{ipt}\frac{1}{\pi}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(\frac{r}{\alpha}-1\right)b\sec\psi}\, d\psi\right\}\frac{d}{d\alpha}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n d\alpha$$

$$= c\, e^{ipt}\left\{\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n - \frac{2n+1}{n+1}\,\frac{1}{\pi}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^{n+1}\right.$$

$$- \frac{1}{\pi}\int_r^a d\alpha\,\frac{d}{d\alpha}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n \int_0^{\pi/2}\left\{e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\psi} - e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\psi}\right\} d\psi$$

$$\left. - \frac{1}{\pi}\int_0^r d\alpha\,\frac{d}{d\alpha}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n \int_0^{\pi/2}\left\{e^{-\left(\frac{r}{\alpha}-1\right)b\sec\psi} - e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\psi}\right\} d\psi\right\}.$$

Da das dritte und vierte Glied gegen die anderen zu vernachlässigen sind, wird:

$$\omega^{(n)}_{\substack{z=0\\ r<a}} = c\, e^{ipt}\left\{\frac{(2n)!}{(n!)^2\, 2^n\, \pi^n}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n\right.$$

$$\left. - \frac{(2n+2)!}{(n+1)!^2\, 2^{n+1}\, \pi^{n+1}}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^{n+1}\right\};$$

und folglich:

$$\{\omega^0 + \omega' + \cdots + \omega^{(n)}\}_{\substack{z=0\\ r<a}}$$

$$= c\, e^{ipt}\left\{1 - \frac{(2n+2)!}{(n+1)!^2\, 2^{n+1}\, \pi^{n+1}}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^{n+1}\right\}.$$

Daher hat sich unsere Annahme als richtig erwiesen, und wir bekommen als vollständige Lösung, aber mit Vernachlässigung von höheren Potenzen von $1/b$ und e^{-b}, die folgende:

$$\omega = \sum_{n=0}^{\infty} \omega^{(n)}$$

$$= \omega^0 + \int_0^a \frac{\partial\, \omega^0(r,\alpha)}{\partial\alpha}\, d\alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n)!}{(n!)^2\, 2^n\, \pi^n}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right)b\sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n. \qquad (14)$$

Da (14) offenbar der Bewegungsgleichung (1) und der Bedingung (4) genügt, brauchen wir nur zu beweisen, daß (2) und (3) auch befriedigt sind.

Nehmen wir die Summe der ersten n Lösungen, so wird

$$\left.\begin{aligned} &\{\omega^0 + \omega' + \cdots + \omega^{(n-1)}\}_{\substack{z=0 \\ r<a}} \\ &= c\, e^{ipt}\left\{1 - \frac{(2n)!}{(n!)^2\, 2^n \pi^n}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right) b \sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n\right\}; \\ &\text{bei } r = a: \\ &= c\, e^{ipt}\left\{1 - \frac{(2n)!}{(2^{2n}(n!)^2}\right\}. \end{aligned}\right| \qquad (15)$$

Daher wird (2) streng befriedigt, wenn n unendlich groß genommen wird.

Differenzieren wir (14) nach z, und setzen $z = 0$, dann wird

$$\left(\frac{\partial \omega}{\partial z}\right)_{z=0}$$

$$= \left(\frac{\partial \omega^0}{\partial z}\right)_{z=0} + \int_0^a d\alpha \left\{\frac{\partial^2 \omega^0(r,\alpha)}{\partial \alpha\, \partial z}\right\}_{z=0} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n)!}{(n!)^2\, 2^n \pi^n}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{\alpha}{a}\right) b \sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n.$$

Wegen (11) wird

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial \omega}{\partial z}\right)_{z=0} &= -\frac{cb}{a} e^{ipt}\left\{1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n)!}{(n!)^2\, 2^n \pi^n}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right) b \sec\varphi}\, d\varphi\right\}^n\right\}, \quad r < a; \\ &= 0 \qquad\qquad r > a. \end{aligned}\right| \qquad (16)$$

Daher wird der Bedingung (3) auch genügt.

Somit ist (14) die gesuchte vollständige Lösung.

§ 7. **Das Moment der Reibungskraft der Flüssigkeit auf den beiden Oberflächen der Scheibe.** Die Flächeneinheit der Oberfläche erfährt von der Flüssigkeit eine tangentiale transversale Reibungskraft $\eta \left(\frac{\partial \omega}{\partial z}\right)_{z=0} r$. Daher bleibt als Resultierende ein Drehmoment M, das sich folgendermaßen aus einzelnen Kraftelementen zusammensetzt:

$$M = 2 \int_0^a 2\pi r\, dr \cdot \left\{\eta \left(\frac{\partial \omega}{\partial z}\right)_{z=0} r\right\} r = 4\pi\eta \int_0^a \left(\frac{\partial \omega}{\partial z}\right)_{z=0} r^3\, dr.$$

Der Faktor 2 ist deswegen vorgesetzt, weil es sich um zwei Oberflächen handelt.

Wegen (16) wird

$$M = -4\pi\eta\frac{cb}{a}e^{ipt}\int_0^a r^3 dr\left\{1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(2n)!}{(n!)^2 2^n \pi^n}\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}d\varphi\right\}^n\right\}.$$

Nun ist

$$\int_0^a r^3 dr\left\{\int_0^{\pi/2} e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b\sec\varphi}d\varphi\right\}^n$$

$$= \int_0^{\pi/2} d\varphi_1 \int_0^{\pi/2} d\varphi_2 \cdots \int_0^{\pi/2} d\varphi_n \int_0^a dr\, r^3 e^{-\left(1-\frac{r}{a}\right)b(\sec\varphi_1+\sec\varphi_2+\cdots+\sec\varphi_n)}.$$

$$= \int_0^{\pi/2} d\varphi_1 \cdots \int_0^{\pi/2} d\varphi_n \left\{\frac{a^3}{\frac{b}{a}\sum\sec\varphi} + \frac{3a^2}{\left(\frac{b}{a}\sum\sec\varphi\right)^2}\right.$$

$$\left. + \frac{6a}{\left(\frac{b}{a}\sum\sec\varphi\right)^3} + \frac{6\left(1-e^{-b\sum\sec\varphi}\right)}{\left(\frac{b}{a}\sum\sec\varphi\right)^4}\right\}.$$

Nach Weglassen der höheren Potenzen von $1/b$ wird:

$$= \frac{a^4}{b}\int_0^{\pi/2} d\varphi_1 \int_0^{\pi/2} d\varphi_2 \cdots \int_0^{\pi/2} d\varphi_n \frac{1}{\sec\varphi_1+\sec\varphi_2+\cdots+\sec\varphi_n}.$$

Bezeichnen wir mit S_n:

$$S_n = \int_0^{\pi/2} d\varphi_1 \int_0^{\pi/2} d\varphi_2 \cdots \int_0^{\pi/2} d\varphi_n \frac{1}{\sec\varphi_1+\sec\varphi_2+\cdots+\sec\varphi_n}, \quad (17)$$

so wird

$$M = -\pi\eta cba^3 e^{ipt}\left\{1+\frac{4}{\pi b}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(2n)!}{(n!)^2 2^n \pi^{n-1}}S_n\right\}.$$

Wenn wir ferner bezeichnen:

$$S = \frac{4}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(2n)!}{(n!)^2 2^n \pi^{n-1}}S_n, \quad (18)$$

$$\varepsilon = \pi a^4\sqrt{\varrho\eta}\left\{1+\frac{S}{b}\right\}, \quad (19)$$

so wird M wegen (8):

$$M = -c e^{ipt} e^{i\frac{\pi}{4}}\varepsilon\sqrt{p}. \quad (20)$$

Die Konvergenz der Reihe S ist folgendermaßen zu beweisen. Da

$$S_n < \frac{1}{n}\int_0^{\pi/2} d\varphi_1 \int_0^{\pi/2} d\varphi_2 \cdots \int_0^{\pi/2} d\varphi_n \frac{1}{\sec\varphi} = \frac{1}{n}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{n-1},$$

ist

$$S < \frac{16}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(2n)!}{(n!)^2\, 2^{2n}\, 2n} = \frac{16}{\pi}\log 2;$$

S ist also konvergent.

Die Werte von S_n sind folgende:

$$S_1 = 1{,}0000,$$
$$S_2 = 0{,}2146\,\pi = \pi\left(1 - \frac{\pi}{4}\right),$$
$$S_3 = 0{,}0614\,\pi^2,$$
$$S_4 = 0{,}0197\,\pi^3,$$

wobei S_3 und S_4 nur annähernd abgeschätzt sind.

Daher bekommen wir als den annähernden Wert von S:

$$S = \frac{4}{\pi} \times 1{,}65 = \frac{6{,}60}{\pi} = 2{,}11.$$

Wenn die Scheibe ein dünner Zylinder von der Dicke $2h$ ist, so muß die Flüssigkeit auf die Mantelfläche auch ein Kraftmoment ausüben, das folgendermaßen lautet:

$$M = 2\pi a \int_{-h}^{h} \eta \left(r\frac{\partial \omega}{\partial r}\right)_{r=a} a\, dz = 2\pi a^3 \eta \int_{-h}^{h} \left(\frac{\partial \omega}{\partial r}\right)_{r=a} dz.$$

Wir nehmen hier an, daß die Scheibe unendlich dünn sei, aber da $\left(\frac{\partial \omega}{\partial r}\right)_{r=a}$ gerade bei $z = 0$ unendlich wird, könnte diese unendlich große Reibungskraft doch dem Moment einen endlichen Anteil geben.

Wenn wir uns auf ω^0 beschränken, so wird

$$M^0 = 2\pi a^3 \eta \int_{-h}^{h} \left(\frac{\partial \omega^0}{\partial r}\right)_{r=a} dz,$$

wo

$$\left(\frac{\partial \omega^0}{\partial r}\right)_{r=a} = -\frac{cb}{a} e^{ipt} \int_0^{\infty} \frac{J_2^2(\xi)\,\xi}{\sqrt{\xi^2 + b^2}} e^{-\sqrt{\xi^2+b^2}\,\frac{z}{a}}\, d\xi,$$

$$= \infty \quad \text{bei } z = 0.$$

Wenn nun h unendlich klein wird, so kann M^0 folgendermaßen definiert werden

$$M^0 = -2\pi c b a^2 \eta e^{ipt} \operatorname*{Lim}_{h=0} 2h \int_0^\infty \frac{J_2^2(\xi)\,\xi}{\sqrt{\xi^2+b^2}} e^{-\sqrt{\xi^2+b^2}\frac{h}{a}} d\xi.$$

Durch eine partielle Integration wird:

$$= -4\pi c b a^2 \eta e^{ipt} \operatorname*{Lim}_{h=0} h \cdot \frac{a}{h} \int_0^\infty 2 J_2(\xi) J_2'(\xi)\, d\xi$$

$$= 0.$$

Ebenso besteht gar kein besonderes Moment aus $\frac{\partial \omega'}{\partial r}$, $\frac{\partial \omega''}{\partial r}$ usw., die alle bei $r = a$, $z = 0$ unendlich groß werden.

§ 8. Die Bewegungsgleichung der Scheibe. Seien I das Trägheitsmoment des Schwingungssystems, K die Torsionskonstante des Aufhängefadens und Θ der Ausschlag der Schwingung, so lautet die Bewegungsgleichung der Scheibe

$$I\frac{d^2\Theta}{dt^2} + K\Theta = M.$$

Setzen wir (20) und

$$\omega = c e^{ipt} = \frac{d\Theta}{dt}, \quad \Theta = \frac{c e^{ipt}}{ip}, \quad \frac{d^2\Theta}{dt^2} = ipc e^{ipt}$$

ein, so bekommen wir

$$Ip^2 - K = e^{i\frac{3\pi}{4}} \varepsilon \sqrt{p^3}. \tag{21}$$

Wenn keine innere Reibung existierte, dann würde $Ip^2 - K = 0$. Bezeichnen wir dieses p mit n_0, so wird

$$n_0 = \sqrt{\frac{K}{I}}.$$

Im allgemeinen Fall kann p durch die Methode der sukzessiven Approximationen in folgende Reihe entwickelt werden:

$$p = n_0 + e^{i\frac{3\pi}{4}} \frac{\varepsilon\sqrt{n_0}}{2I} + e^{i\frac{3\pi}{2}} \frac{\varepsilon^2}{4I^2} + e^{i\frac{9\pi}{4}} \frac{7i}{64} \frac{\varepsilon^3}{\sqrt{n_0}\, I^3} + \cdots \tag{22}$$

Diese Entwicklung ist aber nur in den Fällen zulässig, wo $\frac{\varepsilon}{I\sqrt{n_0}} = \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho\eta}}{I\sqrt{n_0}}$ gegen 1 klein ist, während wir schon $\frac{1}{b}$ als klein annahmen und ε in eine Reihe von $\frac{1}{b}$ entwickelten.

Daher haben wir es jetzt mit einer Doppelreihe zu tun, die sowohl in bezug auf $\frac{\varepsilon}{I\sqrt{n_0}}$ als auch auf $\frac{1}{b}$ als aufsteigende Reihe aufzufassen ist.

Wie aus den Tabellen in § 10 zu ersehen ist, ist $\frac{\varepsilon}{I\sqrt{n_0}}$ für Luft viel kleiner als für Wasser, dagegen ist es bei $\frac{1}{b}$ gerade umgekehrt. Diese zwei Bedingungen sind also im allgemeinen unverträglich. Um dies zu vermeiden, müssen wir a recht groß wählen, während I viel größer als $\pi a^4 \varrho$ zu nehmen ist, ohne die Schwingungsdauer dadurch zu vergrößern.

Sind diese Bedingungen für ε nicht erfüllt, so muß die Gleichung (21) streng gelöst werden, aber wir wollen vorläufig diesen Fall ausschließen.

Wenn wir uns zuerst auf ω^0 beschränken, d. h. die Reihe von ε mit dem ersten und die von p mit dem zweiten Gliede abbrechen, so wird

$$p = n_0 + e^{i\frac{3\pi}{4}} \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n_0}}{2I}.$$

Sei $p = n + ik$, dann ergibt sich:

$$n = n_0 - \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n_0}}{2\sqrt{2} I},$$

$$k = \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n_0}}{2\sqrt{2} I}.$$

Wenn wir p noch genauer berechnen wollen, so brechen wir die Reihe von p mit dem dritten, die von ε entsprechend mit dem zweiten Gliede ab, wobei das in Korrektionsgliedern auftretende p immer durch n_0 ersetzt wird.

Dann werden

$$p = n_0 + e^{i\frac{3\pi}{4}} \frac{\varepsilon \sqrt{n_0}}{2I} + e^{i\frac{3\pi}{2}} \frac{\varepsilon^2}{4I^2}, \quad \varepsilon = \pi a^4 \sqrt{\varrho \eta} \left| 1 + e^{-i\frac{\pi}{4}} \frac{S\sqrt{\eta}}{\sqrt{\varrho n_0} a} \right|.$$

Daher wird

$$p = n_0 + e^{i\frac{3\pi}{4}} \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n_0}}{2I} + e^{i\frac{\pi}{2}} \frac{\pi S a^3 \eta}{2I} + e^{i\frac{3\pi}{2}} \frac{\pi^2 a^8 \varrho \eta}{4I^2}.$$

Setzen wir wieder $p = n + ik$, so bekommen wir

$$n = n_0 - \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n_0}}{2\sqrt{2} I},$$

$$k = \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n_0}}{2\sqrt{2} I} + \frac{\pi S a^3 \eta}{2I} - \frac{\pi^2 a^8 \varrho \eta}{4I^2}$$

oder

$$= \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n}}{2\sqrt{2} I} + \frac{\pi S a^3 \eta}{2I} - \frac{3\pi^2}{16} \frac{a^8 \varrho \eta}{I^2}. \tag{23}$$

Wir setzen

$$\eta_0 = \frac{8 I^2 k^2}{\pi^2 a^8 \varrho n}, \quad \eta = \eta_0 (1 - \delta); \tag{24}$$

dann bekommen wir

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta_0}{n}} \left\{ \frac{2\sqrt{2}\, S}{a\sqrt{\varrho}} - \frac{3\sqrt{2}\,\pi a^4 \sqrt{\varrho}}{4 I} \right| \tag{25}$$

oder, da wir in (25) $|b| = \sqrt{\frac{\varrho n}{\eta_0}}\, a$, $\varepsilon = \pi^4 \sqrt{\varrho \eta_0}$ einsetzen dürfen,

$$\delta = \frac{2\sqrt{2}\, S}{|b|} - \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{\varepsilon}{I\sqrt{n}}. \tag{26}$$

§ 9. Vergleich unserer Formel der Dämpfung mit der von O. E. Meyer und der einer schwingenden Kugel. Wir stellen zum Vergleich unsere Formel für die Dämpfung der von O. E. Meyer und der Formel für die Dämpfung einer schwingenden Kugel nach Lampe [1]) gegenüber (die Bezeichnungen sind alle auf die unseren reduziert):

$$k = \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n}}{2\sqrt{2} I} + \frac{\pi a^3 \eta}{I},$$

(nach Meyer)

$$k = \frac{\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n}}{2\sqrt{2} I} + \frac{\pi S a^3 \eta}{2 I} - \frac{\pi^2 a^8 \varrho \eta}{4 I^2},$$

(nach unserer Theorie)

$$k = \frac{2\sqrt{2}\,\pi a^4 \sqrt{\varrho \eta n}}{3 I} + \frac{8 \pi a^3 \eta}{3 I} - \frac{8 \pi^2 a^8 \varrho \eta}{9 I^2}.$$

(bei einer schwingenden Kugel)

Man sieht sofort, daß die zwei letzteren Formeln, abgesehen von den numerischen Faktoren, dieselbe Gestalt haben, während der ersten das dritte negative Glied fehlt. Der numerische Faktor des zweiten Gliedes ist bei unserer Formel etwas größer als bei der Meyerschen.

§ 10. Vergleich mit den Experimenten. Wir wollen von den Meyerschen Arbeiten einige Beispiele entnehmen und nach unserer Formel noch einmal nachrechnen.

---

[1]) W. König, Wied. Ann. **32**, 196, 1887.

1. Wasser[1]). (Temp. = 15,5°.)

	a	I	T	η_0	η
A. Kleine Messingscheibe	5,59	7 620	8,14	0,013 93	0,011 46
B. Glasscheibe	5,83	7 200	8,03	0,014 05	0,011 62
C. Große Messingscheibe	7,87	12 390	9,64	0,013 28	0,011 72
D. Weißblechscheibe	10,75	13 120	11,00	0,013 08	0,012 06

Wir müssen erst untersuchen, ob diese Messungsreihe den Bedingungen von $\frac{1}{b}$ und $\frac{\varepsilon}{I\sqrt{n}}$ genügt.

	$n = \frac{\pi}{T}$	$\lvert b\rvert$	$\frac{\varepsilon}{I\sqrt{n}}$
A.	0,386	29,4	0,069
B.	0,391	30,8	0,085
C.	0,326	39,1	0,180
D.	0,285	50,2	0,634

$$\lvert b \rvert = \sqrt{\frac{\varrho n}{\eta_0}}\, a, \quad \varepsilon = \pi a^4 \sqrt{\varrho \eta_0}.$$

Daher sind unsere Formeln (24), (25) und (26) brauchbar, mit Ausnahme von D., wo die Gleichung (21) strenger gelöst werden muß.

Wir bekommen nach unserer Theorie folgende Zahlenwerte:

	η_0	δ_1	δ_2	$\delta_1 - \delta_2$	η	$\bar{\eta}$
A.	0,013 93	0,203	0,081	0,122	0,0122	0,0109
B.	0,014 05	0,195	0,102	0,093	0,0127	0,0113
C.	0,013 28	0,154	0,208	− 0,054	0,0140	0,0112
D.	0,013 08	0,119	0,721	− 0,602	(0,0210)	0,0115

$$\eta = \eta_0 (1 - \delta), \quad \delta = \delta_1 - \delta_2, \quad \delta_1 = \frac{2\sqrt{2}\,S}{\lvert b \rvert}, \quad \delta_2 = \frac{3\sqrt{2}}{4} \frac{\varepsilon}{I\sqrt{n}},$$
$$\bar{\eta} = \eta_0 (1 - \delta_1).$$

Somit stimmen die Meyerschen Resultate viel besser mit der Wirklichkeit überein als unsere, da $\eta = 0{,}0112$ sein soll.

Dieser Übelstand rührt vom zweiten negativen Zusatzglied in (23) oder vom zweiten Gliede in (25) oder (26) her, da dieses sich immer mit dem positiven Gliede aufzuheben oder in manchen Fällen, z. B. im Fall C., das positive zu überwiegen strebt. Sehr auffallend ist es, daß das Resultat sehr gut der Wirklichkeit entspricht, wenn das negative Glied nicht vorhanden ist. Diese Werte sind als $\bar{\eta}$ angegeben. Aber dies

[1]) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **113**, 231, 384, 1861; Wied. Ann. **32**, 652, 1887.

negative Glied kommt auch in der Formel der schwingenden Kugel vor, so daß man es nicht ohne weiteres weglassen darf.

Der Umstand, der bei D. eintritt, kann durch die Vergrößerung des Trägheitsmomentes beseitigt werden, die etwa mit einem mit der Scheibe starr verbundenen Zusatzgewicht erzielt werden kann.

2. Luft[1]).

Messingscheibe, $I = 55545$, $a = 9{,}988$, $T = 14{,}19$, $\left(n = \frac{\pi}{T} = 0{,}221\right)$.

	Temp.	Druck	η_0	η
a)	22,4	75,75	0,000 332	0,000 217
b)	22,3	50,06	0,000 307	0,000 182
c)	22,6	25,11	0,000 236	0,000 135
d)	22,25	0,80	—	0,000 255

$\frac{\varepsilon}{I\sqrt{n}}$ und $|b|$ haben folgende Werte:

	Druck	ϱ	$\frac{\varepsilon}{I\sqrt{n}}$	$\lvert b\rvert$
a)	75,75	0,001 19	0,0019	8,9
b)	50,06	0,000 79	0,0015	7,5
c)	25,11	0,000 39	0,0011	6,0
d)	0,80	0,000 001 6	0,0002	—

$$|b| = \sqrt{\frac{\varrho\, n}{\eta_0}}\, a, \quad \varepsilon = \pi a^4 \sqrt{\varrho\, \eta_0}.$$

Bei der Luft ist die Sache viel schlimmer als beim Wasser. Denn hier ist $\frac{1}{|b|}$ nicht mehr so klein wie beim Wasser, besonders wenn der Druck niedrig wird. Dagegen ist $\frac{\varepsilon}{I\sqrt{n}}$ immer sehr klein, so daß das dritte Glied nicht berücksichtigt zu werden braucht.

Wir bekommen nach unserer Theorie folgende Zahlenwerte:

	η_0	$\delta = \delta_1$	η
a)	0,000 332	0,671	(0,000 109)
b)	0,000 307	0,793	—
c)	0,000 236	0,992	—
d)	—	—	—

$$\eta = \eta_0 (1 - \delta), \quad \delta = \delta_1 = \frac{2\sqrt{2}\, S}{|b|}.$$

[1]) O. E. Meyer, Wied. Ann. **32**, 658, 1887.

In allen Fällen beträgt das Korrektionsglied über die Hälfte des ganzen Wertes, was überhaupt gar keinen Sinn mehr hat.

Ebenso hat es auch keinen Sinn, wenn man (23) als eine quadratische Gleichung von η löst. Wenn man auch dadurch bessere Resultate bekommt, so muß man doch schließen, daß es sich um einen Zufall handelt.

Wenn wir unsere Methode auch für die Luft brauchbar machen wollen, so müssen entweder die höheren Potenzen von $1/b$ in Betracht gezogen werden, oder es muß $1/b$ noch viel kleiner gemacht werden. Der letztere Fall wird durch Benutzung einer größeren Scheibe, ohne n zu verringern, verwirklicht werden.

§ 11. Schlußbemerkung. Wir haben oben die Theorie in möglichst strenger Weise abgeleitet, und doch stimmt das Resultat mit der Wirklichkeit nicht befriedigend überein. Wir haben in der ganzen Theorie die höheren Potenzen von $1/b$ durchweg vernachlässigt, und daher ist sie für Luft allerdings nicht mehr brauchbar, aber für Wasser sollte sie doch bessere Resultate liefern. Um diesen Umstand zu erklären, ist folgendes zu erwägen.

Wir haben in der Theorie die Bewegungen in der Richtung von r und z nicht berücksichtigt, aber es wäre doch möglich, daß die Scheibe nicht immer ihre Schwingungsebene und -achse beibehält und dadurch Bewegungen in der Richtung von r und z erzeugt werden[1]).

Zweitens wird die Bewegungsgleichung der Scheibe (§ 8) so aufgestellt, als wenn sich die Flüssigkeit schon von Anfang an mit der Scheibe gekoppelt im stationären Zustand befände; aber ob ein solcher Zustand wirklich erreicht werden könne, ist fraglich, da die Energie stets durch die Reibung vernichtet wird, so daß diese möglicherweise schon gleich 0 geworden ist, bevor der Zustand erreicht worden ist.

Nun hat Herr Prof. Schaefer folgende Änderung der Methode vorgeschlagen, um diesen Übelstand zu vermeiden: wenn die Scheibe durch eine äußere periodische Kraft in erzwungene Schwingung versetzt wird, so muß sich das ganze System schließlich in einem stationären Zustand befinden; dann tritt eine Phasenverzögerung zwischen der Schwingung der Scheibe und der äußeren Kraft auf. Aus dieser Phasenverzögerung und der Schwingungsamplitude muß man die Reibungskoeffizienten

[1]) Derartige Störungen treten z. B. bei dem bekannten Couetteschen Versuch auf.

auch bestimmen können. In dieser Hinsicht wird diese Aufgabe weiter behandelt, worüber ich bald berichten zu können hoffe.

Zusammenfassung.

Die Bewegung einer zähen Flüssigkeit um eine um ihre Achse schwingende Kreisscheibe wird nach einer eigentümlichen Methode gelöst, die bei großem $|b| = \sqrt{\frac{p\varrho}{\eta}}\, a$ eine Berechnung jedes Annäherungsgrades gestattet, was bei den bisherigen Methoden nicht der Fall ist.

Sendai und Breslau, Physikalisches Institut, Februar 1927.

Eine neue Erklärung der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung.

Von **Wilhelm Anderson** in Dorpat

(Eingegangen am 9. März 1927.)

Es herrscht heutzutage die Meinung, daß man die Energiequelle der Sonne und der Sterne in der Verwandlung von Materie in Energie zu suchen habe. Der Verfasser hat in einem früheren Artikel die Überzeugung ausgesprochen, daß nur (oder fast nur) die Protonen sich in Energie verwandeln. Die überschüssig gewordenen Elektronen dagegen verlassen die Sonne in Form von Koronamaterie und zerstreuen sich im Weltenraum. Da die sich von der Sonne entfernenden Koronamassen negativ geladen sind, so stellen sie einen elektrischen Strom dar, welcher zur Sonne gerichtet ist. Die Stromdichte beträgt nahe der Sonnenoberfläche etwa $7 \cdot 10^{-6}$ Amp. cm^{-2}. Nun existiert auch in der irdischen Atmosphäre ein ständiger elektrischer Strom, welcher zur Erde gerichtet ist, nur beträgt seine Dichte bloß etwa $2 \cdot 10^{-16}$ Amp. cm^{-2}. Der Verfasser meint nun, daß beide Ströme ähnliche Ursachen haben, daß also der Unterschied kein qualitativer, sondern nur ein quantitativer sei. Man kann nämlich annehmen, daß auch in den dunklen Himmelskörpern, wie in unserer Erde, die Protonen sich in Energie verwandeln, wenn auch dieser Prozeß hier sehr viel langsamer vor sich geht als in den heißen Sternen. Sollten im Innern der Erde $7{,}65 \cdot 10^{21}$ Protonen in der Sekunde vernichtet werden, so muß die gleiche Zahl überschüssig gewordener Elektronen sich zur Erdoberfläche bewegen, wodurch jedes Quadratzentimeter Erdoberfläche etwa 1500 Elektronen pro Sekunde erhalten wird. Dies ist genügend zur Aufrechterhaltung der negativen Erdladung.

Nach der heutzutage herrschenden Ansicht hat die Erde eine negative Oberflächenladung. Freilich, solange wir noch keine genauen Daten über das Potentialgefälle in den Polargebieten haben, könnten wir annehmen, daß vielleicht die beobachtete negative Oberflächenladung bloß eine Influenzladung sei. Neuerdings hat Theodor Schlomka für diesen Fall eingehende Berechnungen durchgeführt; trotzdem bezeichnet er diese Hypothese als eine „zunächst ziemlich unwahrscheinliche Annahme“ [1]).

Da die Luft kein absoluter Isolator ist, so muß die negative Oberflächenladung einen Strom erzeugen, welcher von der Luft zur Erde gerichtet ist und etwa $2 \cdot 10^{-16}$ Amp. pro qcm beträgt. Wodurch kann aber ein solcher Strom dauernd unterhalten werden? — Dies ist das Grundproblem der luftelektrischen Forschung, zu dessen Lösung bereits viele Theorien aufgestellt worden sind, von denen jedoch keine einwandfrei zu sein scheint.

Ich schlage eine ganz neue Erklärung vor.

Es ist eine heutzutage sehr verbreitete Ansicht, daß man die Energiequelle der Sonne und der Sterne in der Verwandlung von Materie in

[1]) ZS. f. Geophys. **2**, 330, 1926.

Energie zu suchen habe. In einem kürzlich veröffentlichten Artikel habe ich die Überzeugung ausgesprochen, daß ausschließlich (oder beinahe ausschließlich) die Protonen sich in Energie verwandeln[1]); die überflüssig gewordenen Elektronen dagegen verlassen die Sonne und zerstreuen sich im Weltenraum. Damit die ununterbrochene Vernichtung der Protonen in allen Sternen nicht zu einem ständigen Wachsen der negativen Ladung des Universums führe, muß auch ein entgegengesetzter Prozeß angenommen werden: die strahlende Energie „verdichtet" sich im Weltenraum zu Materie, und zwar ausschließlich (oder beinahe ausschließlich) zu Protonen[1]). Ich halte die Sonnenkorona für nichts anderes als die in den Weltenraum fliegenden Elektronen[2]).

Bekanntlich verliert die Sonne durch Ausstrahlung etwa $3{,}8 \cdot 10^{33}$ Erg in der Sekunde. Die Vernichtung eines Protons, dessen Masse wir gleich $1{,}661 \cdot 10^{-24}$ g annehmen wollen, erzeugt $1{,}661 \cdot 10^{-24} \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 1{,}4949 \cdot 10^{-3}$ Erg. Um den Energieverlust der Sonne zu decken, müssen im Innern der Sonne $3{,}8 \cdot 10^{33} / 1{,}4949 \cdot 10^{-3} =$ etwa $2{,}54 \cdot 10^{36}$ Protonen in der Sekunde vernichtet werden. Dadurch wird im Innern der Sonne eine gleich große Anzahl Elektronen frei, und diese überschüssigen Elektronen werden in Form von Koronamassen die Sonne verlassen und sich im Weltenraum zerstreuen. Wir müssen also annehmen, daß die Koronamassen eine zentrifugale Bewegung haben, und daß dadurch die Sonne etwa $2{,}54 \cdot 10^{36}$ Elektronen in der Sekunde verliert, welche in den Weltenraum fortfliegen.

Das Vorhandensein einer zentrifugalen Bewegung der Koronamassen wurde von J. H. Moore bei der Sonnenfinsternis vom 21. September 1922 auch tatsächlich konstatiert, und die entsprechenden Geschwindigkeiten gemessen[3]). Aus Moores Messungen läßt sich berechnen (freilich in ziemlich roher Annäherung), daß die Sonne durch die Zerstreuung der

[1]) ZS. f. Phys. **41**, 75, 1927.

[2]) H. Ludendorff und J. Woltjer jun. halten die Korona für ein elektrisch neutrales Gemisch von Elektronen und positiven Atomkernen (bzw. positiven Atomionen, deren Eigenfrequenzen weit im Ultraviolett liegen). Eine solche Annahme führt jedoch zu unmöglichen Konsequenzen (vgl. ZS. f. Phys. **41**, 76 ff., 1927). Ebenso unmöglich wäre es, das kontinuierliche Koronaspektrum durch Rayleighsche Lichtzerstreuung in gewöhnlichen Gasen zu erklären (vgl. ZS. f. Phys. **33**, 282—287, 1925; **41**, 80, 1927). Die Korona als aus „kosmischem Staube" bestehend zu betrachten, ist ebenfalls unmöglich (vgl. ZS. f. Phys. **28**, 299—324, 1924). In den tieferen Schichten der Korona müssen dem Elektronengase noch andere Gase beigemischt sein, doch spielen letztere eine nur ganz untergeordnete Rolle, wie man dies an der geringen Zahl und Stärke der Emissionslinien erkennen kann (vgl. H. Ludendorff, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1925, phys.-math. Kl., S. 112).

[3]) Publ. Astron. Soc. of the Pacific **35**, 335, 1923.

Koronamaterie etwa $2{,}76 \cdot 10^{36}$ Elektronen in der Sekunde verlieren muß[1]). Dies stimmt recht nahe mit dem oben abgeleiteten theoretischen Werte ($2{,}54 \cdot 10^{36}$) überein. Wir können also sagen, daß unsere Theorie eine recht gute quantitative Bestätigung gefunden hat.

Der Verlust von $2{,}54 \cdot 10^{36}$ Elektronen in der Sekunde bedeutet einen Strom von etwa $4{,}042 \cdot 10^{17}$ Amp. Da die Sonnenoberfläche etwa $6{,}07 \cdot 10^{22}$ cm^2 beträgt, so ist die Stromdichte nahe der Sonnenoberfläche gleich $4{,}042 \cdot 10^{17} / 6{,}07 \cdot 10^{22} =$ etwa $6{,}66 \cdot 10^{-6}$ Amp. cm^{-2}, oder rund $7 \cdot 10^{-6}$ Amp. cm^{-2}. Dieser Strom ist von außen zur Sonne gerichtet (die Richtung des Stromes wird ja immer entgegen der Bewegungsrichtung der negativen Elektrizität angenommen).

Wir sehen, daß bei der Sonne und bei der Erde die Richtungen der elektrischen Ströme dieselben sind: in beiden Fällen ist ja der Strom von außen gegen die Oberfläche des Himmelskörpers gerichtet. Der Unterschied ist bloß ein quantitativer: in der Sonnenatmosphäre beträgt die Stromdichte etwa $7 \cdot 10^{-6}$ Amp. cm^{-2}, in der irdischen Atmosphäre nur etwa $2 \cdot 10^{-16}$ Amp. cm^{-2}.

Es taucht die Frage auf, ob nicht die elektrischen Ströme in der Sonnenatmosphäre und in der irdischen Atmosphäre gleiche Ursachen haben.

Bei verschiedenen Sternen ist die Energieerzeugung pro Gramm Stellarmaterie sehr verschieden. So wird beim Plaskettstern etwa 1000 Erg pro Gramm und Sekunde erzeugt, beim Hauptstern des Sirius 21 Erg und beim Sirius B nur 0,003 Erg[2]). Da die Vernichtung eines Protons $1{,}4949 \cdot 10^{-3}$ Erg erzeugt, so müssen wir annehmen, daß beim Plaskettstern etwa 669 000 Protonen pro Gramm und Sekunde vernichtet werden, beim Hauptstern des Sirius etwa 14 000 und beim Sirius B nur etwa 2 Protonen.

Es liegt nun der Gedanke sehr nahe, daß auch bei den dunklen Himmelskörpern, wie bei unserer Erde, dieser Prozeß nicht vollständig aufgehört hat, sondern nur außerordentlich schwach geworden ist.

Zur Aufrechterhaltung der negativen Erdladung muß jedes Quadratzentimeter Erdoberfläche etwa 1500 Elektronen pro Sekunde erhalten, also die ganze Erdoberfläche etwa $7{,}65 \cdot 10^{21}$ Elektronen pro Sekunde. Dies wird auch geschehen, wenn im Innern der Erde $7{,}65 \cdot 10^{21}$ Protonen in der Sekunde vernichtet werden; die überschüssig gewordenen Elektronen müssen sich bis zur Erdoberfläche bewegen. Die Vernichtung von $7{,}65 \cdot 10^{21}$ Protonen in der Sekunde erzeugt $7{,}65 \cdot 10^{21} \cdot 1{,}4949 \cdot 10^{-3}$

[1]) ZS. f. Phys. **41**, 70, 1927.

[2]) J. H. Jeans, Supplement zu Nature Nr. 2979 (vom 4. Dez. 1926), S. 35.

$=$ etwa $1{,}144 \cdot 10^{19}$ Erg $\cdot$ sec^{-1}. Da die Masse der Erde etwa $6 \cdot 10^{27}$ g beträgt, so wird $1{,}144 \cdot 10^{19}/6 \cdot 10^{27} =$ etwa $2 \cdot 10^{-9}$ Erg pro Gramm und Sekunde erzeugt. Dies ist $1{,}5 \cdot 10^{6}$ mal weniger als beim Sirius B.

Die Erde verliert durch Ausstrahlung etwa $6 \cdot 10^{12}$ cal. sec^{-1} [1]), oder etwa $2{,}5 \cdot 10^{20}$ Erg $\cdot$ sec^{-1}. Da aber durch die Vernichtung der Protonen nur $1{,}144 \cdot 10^{19}$ Erg $\cdot$ sec^{-1} erzeugt werden, so kann dadurch nur 4,6 Proz. des Energieverlustes der Erde gedeckt werden, also 95,4 Proz. durch andere (wahrscheinlich radioaktive) Prozesse.

Die im Innern der Erde überflüssig gewordenen Elektronen werden sich bis zur Erdoberfläche schnell bewegen und sich dort ansammeln, da das Leitungsvermögen der Luft sehr viel geringer ist als dasjenige der Erde. Wegen der elektrostatischen Anziehung müssen sich die positiven Ionen der Luft zur Erdoberfläche senken und die dort angesammelten Elektronen neutralisieren. Die in der Luft vorhandenen negativen Ionen und die freien Elektronen werden sich von der Erdoberfläche entfernen.

Die Sonne dagegen hat keine solche scharfe Grenze des Leitungsvermögens, darum werden dort die überschüssigen Elektronen ununterbrochen ihren Weg aus dem Sonneninnern in den Weltenraum verfolgen, ohne sich an bestimmten Grenzen stark anzusammeln.

In der Sonnenkorona muß ein so starkes elektrostatisches Feld herrschen, daß ich dort das Zustandekommen einer dem Ramsauereffekt analogen Erscheinung für wahrscheinlich halte, wodurch das gewaltige elektrostatische Feld der Korona gegenüber langsamen Elektronen wirkungslos (oder beinahe wirkungslos) wird [2]). Die Erde dagegen hat ein sehr viel schwächeres elektrostatisches Feld, so daß man hier wohl kaum etwas dem Ramsauereffekt Analoges erwarten darf.

Es ist vielfach die Meinung ausgesprochen worden, daß die Erdoberfläche durch einen aus dem Weltenraum kommenden Elektronenstrom ihre negative Ladung aufrecht erhält. Alle Versuche jedoch, diesen hypothetischen Strom zu beobachten, sind bis jetzt fruchtlos geblieben. Auch der neueste Versuch von W. F. G. Swann hatte keinen Erfolg [3]). Für uns ist die Erfolglosigkeit dieser Versuche etwas Selbstverständliches, da ja nach unserer Theorie die Erdoberfläche ihre Elektronen gar nicht von außen, sondern aus dem Innern der Erde erhält.

Dorpat, 7. März 1927.

---

[1]) O. Hahn, Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde?, S. 58. Berlin 1926.

[2]) Vgl. ZS. f. Phys. **41**, 58—63, 1927.

[3]) Journ. Frankl. Inst. **203**, 11—33, 1927.

Zur Kristallstruktur des Thalliums.

Von **Karl Becker** in Berlin-Steglitz.

(Eingegangen am 16. März 1927.)

Es wird gezeigt, daß Tl nicht hexagonal dichtest gepackt kristallisiert.

Über das Thallium liegen drei verschiedene Angaben vor. Nach Becker und Ebert[1]) ist es tetragonal, $a = 4{,}75$, $c = 5{,}40$ Å, n (Anzahl der Atome im Elementarparallelepiped) $= 4$. Nach G. R. Levi[2]) kristallisiert Tl hexagonal dichtest gepackt, $a = 3{,}47$, $c = 5{,}52$ Å, $n = 2$. Nach Terpstra[3]) ist Tl tetragonal, $a = 5{,}2$, $c = 5{,}8$ Å, $n = 8$. Sämtliche Angaben sind aus dem Debye-Scherrer-Diagramm gewonnen, und es kann somit das Tl als eines der vielen Beispiele der letzten Jahre gelten, welche eine Auswertung aus dem Debye-Scherrer-Diagramm allein eindeutig nicht zulassen.

Neuerdings erschien wieder eine Abhandlung von R. G. Levi[4]), in welcher die von ihm vorgeschlagene hexagonale Symmetrie des Tl mit der seinerzeit von Becker und Ebert angegebenen tetragonalen Symmetrie des Tl verglichen wird, wobei vertrauliche Mitteilungen, welche ich auf die Bitte Levis diesem brieflich gemacht hatte, benutzt und zum Teil unrichtig wiedergegeben werden.

Es soll im folgenden nicht weiter diskutiert werden, welches von den beiden tetragonalen Elementarparallelepipeden richtig ist[5]), sondern es soll lediglich gezeigt werden, daß Tl nicht hexagonal dichtest gepackt kristallisiert, zumal diese Angabe bereits ohne Kritik in der Literatur aufgenommen ist[6]).

In folgender Tabelle ist die Linienfolge und die Intensität für ein aus einer Atomart bestehendes, hexagonal dichtest gepacktes Gitter an-

---

[1]) ZS. f. Phys. **16**, 169, 1923.

[2]) N. Cim. **1**, 1, 1924.

[3]) ZS. f. Krist. **63**, 318, 1926.

[4]) N. Cim. **3**, 297, 1926.

[5]) Die Raumgruppe kann aus dem Debye-Scherrer-Diagramm nicht bestimmt werden. Unsere frühere Kennzeichnung „allseitig flächenzentriert" war zu weitgehend, denn bei später aufgenommenen Photogrammen mit höheren Belichtungszeiten traten noch schwächere Linien auf, welche gegen die Flächenzentrierung sprechen. Doch lassen sich die Atomkoordinaten nach dem bisherigen Material nicht eindeutig festlegen.

[6]) ZS. f. Krist. **61**, 561, 1924 (Übersetzung der Levischen Originalarbeit).

gegeben. Die Intensitäten sind sowohl experimentell an Os [1]) gemessen worden, als auch aus dem Strukturfaktor berechnet. In Spalte 3 sind die Werte für Tl angegeben, wie sie Levi für hexagonal dichteste Packung anführt. Man ersieht aus der Tabelle, daß von 21 Linien des Tl nur 5 die Intensität haben, welche sie bei hexagonal dichtester Packung haben müßten. 8 Tl-Linien treten überhaupt nicht auf, 7 Tl-Linien haben vollkommen falsche Intensitäten und eine Tl-Linie tritt auf, welche bei hexagonaler Struktur die Intensität 0 haben müßte. Daraus geht hervor, daß die Levische Deutung des Tl falsch ist. Auch die in seiner neuen Arbeit publizierten Laue-Diagramme zeigen keinerlei hexagonale Symmetrie, sondern Deformationsstrukturen. Man könnte die Laue-Diagramme eher für tetragonal halten. Daraus geht zur Genüge hervor, daß Tl nicht hexagonal dichteste Packung besitzt.

Linienfolge in einem hexagonal dichtest gepackten Gitter ($h\,k\,l$)	Intensitäten für ein hexagonal dichtest gepacktes Gitter	Intensitäten nach Levi bei Tl	Linienfolge in einem hexagonal dichtest gepackten Gitter ($h\,k\,l$)	Intensitäten für ein hexagonal dichtest gepacktes Gitter	Intensitäten nach Levi bei Tl
100	s—m	0	104	m	m—st
002	m	m	203	st	s
101	st	m	210	s st	0
102	m—st	m	114	s st	m
110	m—st	s	212	st	0
103	st	st	105	s st	st
200	s	0	204	st	0
112	s st	s	300	s st	0
201	m	0	213	s st	s—m
004	s	m—st	115	0	m
202	m	0			

s = schwach, s—m = schwach bis mittel, m = mittel, m—st = mittel bis stark, st = stark, s st = sehr stark.

Berlin-Steglitz, den 15. März 1927.

[1]) Es ist absichtlich Os als Körper mit annähernd gleichem Absorptionsvermögen wie Tl gewählt. Os ist hexagonal dichtest gepackt, $c/a = 1{,}59$.

Berichtigung.

Wie aus dem Zusammenhang hervorgeht, soll es in Bd. 41, S. 858, Zeile 6 von unten der Mitteilung von Th. Wereide heißen: „von der Richtung der Diagonale über“ usw.

Zur kinetischen Herleitung des Fermischen Verteilungsgesetzes.

Von **L. S. Ornstein** und **H. A. Kramers** in Utrecht.

(Eingegangen am 16. März 1927.)

Das Fermische Verteilungsgesetz für die Energie in einem System, das aus lose gekoppelten Teilsystemen besteht, wird auf einen einfachen, durch die Paulische Äquivalenzregel nahegelegten Häufigkeitsansatz für elementare Übergangsprozesse zurückgeführt.

§ 1. Die Energiewerte, die ein isotropes, in einem Gefäß eingeschlossenes Molekül annehmen kann, seien mit $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots \varepsilon_k, \ldots$ bezeichnet. Einfachheitshalber werden alle ε verschieden angenommen. Dann ist nach Fermi[1]) die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem aus vielen solchen Molekülen bestehenden Gas ein Molekül im k-ten Zustand angetroffen wird, gleich:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_k} + 1}. \tag{1}$$

Hierbei lassen sich die Konstanten $\alpha = -\frac{\psi}{kT}$ [ψ = Gibbssches thermodynamisches Potential pro Molekül[2])] und $\beta = \frac{1}{kT}$ bestimmen aus der Anzahl der Moleküle und aus ihrer Gesamtenergie.

Fermi hat sein Gesetz unter Zugrundelegung wahrscheinlichkeitstheoretischer Betrachtungen aus der auf Pauli[3]) zurückgehenden Grundannahme abgeleitet, daß sich im k-ten Zustand kein oder nur ein Molekül befinden kann. Im folgenden wollen wir nun zeigen, wie diese Grundannahme zum selben Verteilungsgesetz führen kann, wenn man eine reaktionskinetische Betrachtungsweise zugrunde legt.

§ 2. Es möge ein Molekül im Zustand k' mit einem Molekül im Zustand l' wegen gegenseitiger Koppelungskräfte in Wechselwirkung treten können und dazu Anlaß geben, daß das eine Molekül in den Zustand k'' und das andere in den Zustand l'' übergeht. Die Bedeutung einer solchen Wechselwirkung ist, daß irgendwo im Gefäß ein Molekül

---

[1]) E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926. Vgl. auch P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **112**, 670, 1926.

[2]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 91, 1927.

[3]) Derselbe, ebenda **31**, 765, 1925.

mit der Energie $\varepsilon_{k'}$ mit einem anderen der Energie $\varepsilon_{l'}$ zusammenstößt, um zu einem Molekülpaar mit den Energien $\varepsilon_{k''}$ und $\varepsilon_{l''}$ Anlaß zu geben. Dabei muß die Gleichung

$$\varepsilon_{k'} + \varepsilon_{l'} = \varepsilon_{k''} + \varepsilon_{l''} \tag{2}$$

erfüllt sein. Die a-priori-Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieser Übergang in der Zeiteinheit stattfinden wird, bezeichnen wir mit $a'_{,,}$. Damit der Übergang nun auch wirklich stattfinden kann, müssen wir erstens verlangen, daß es sowohl ein Molekül im k'- wie eins im l'-Zustand gibt, zweitens aber, mit Fermi, daß weder ein Molekül im k''-Zustand noch eins im l''-Zustand anwesend ist. Machen wir noch die natürliche Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül in einem bestimmten Zustand anzutreffen, unabhängig ist von der Anwesenheit anderer Moleküle in anderen Zuständen (d. h. $\overline{n_{k_1} \cdot n_{k_2} \ldots} = \bar{n}_{k_1} \cdot \bar{n}_{k_2} \ldots$), so wird daher die mittlere Häufigkeit für den Prozeß $k'\,l' \rightarrow k''\,l''$ gegeben sein durch:

$$A'_{,,} = a'_{,,}\,\bar{n}_{k'}\,\bar{n}_{l'}\,(1 - \bar{n}_{k''})\,(1 - \bar{n}_{l''}). \tag{3}$$

Ebenso bekommen wir für die Häufigkeit des entgegengesetzten Prozesses:

$$A''_{,} = a''_{,}\,\bar{n}_{k''}\,\bar{n}_{l''}\,(1 - \bar{n}_{k'})\,(1 - \bar{n}_{l'}). \tag{4}$$

Im thermodynamischen Gleichgewichtszustand wollen wir fordern:

$$A'_{,,} = A''_{,}. \tag{5}$$

Postulieren wir weiter, daß die a-priori-Wahrscheinlichkeit für entgegengesetzte Prozesse gleich groß ist, d. h.

$$a'_{,,} = a''_{,}, \tag{6}$$

so folgt aus (3), (4), (5) und (6), wenn wir noch die Abkürzung

$$\frac{\bar{n}_k}{1 - \bar{n}_k} = m_k \tag{7}$$

einführen:

$$m_{k'}\,m_{l'} = m_{k''}\,m_{l''}. \tag{8}$$

Aus dem allgemeinen Zurechtbestehen dieser Gleichung für alle k', l', k'', l'', für die die Nebenbedingung (2) erfüllt ist, folgt, wenn α und β zwei Konstanten bedeuten, als die einzig mögliche vernünftige Verteilung

$$m_k = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k}. \tag{9}$$

Hieraus folgt sofort, wegen (7), das Fermische Verteilungsgesetz (1)[1].

[1]) Um das Bose-Einsteinsche Gesetz zu bekommen, hätte man in den Formeln (3), (4) und (7) die Minuszeichen durch Pluszeichen zu ersetzen. Es scheint aber schwierig, die so aus (3) und (4) entstehenden Formeln in anschaulicher Weise zu interpretieren.

§ 3. Die Annahme $a'_{,,} = a''_{,}$ ist sehr wesentlich, und es liegt die Frage nahe, ob sie sich aus der Quantenmechanik ableiten läßt. Wenn wir in üblicher Weise die Größen $a'_{,,}$ als die Quadrate der Absolutwerte der Komponenten einer Matrix auffassen, so würde (6) sofort zu Recht bestehen, wenn diese Matrix vom Hermiteschen Typus wäre. In Anlehnung an Rechnungen wie die Bornschen über Stoßvorgänge und die Diracschen über die Einsteinschen B möchte man wohl vermuten, daß dies für nicht-dissipative Übergänge, wie die hier betrachteten, immer der Fall ist. Streng bewiesen ist es wohl noch nicht. Aus Überlegungen, wie sie von Heisenberg[1]) und Jordan[2]) angestellt worden sind, folgt der Satz, daß, wenn ein System, das aus einer Anzahl ungekoppelter Teilchen besteht, mehrerer nicht entarteter Zustände gleicher Totalenergie fähig ist, die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge, die zwischen diesen Zuständen nach schwacher Koppelung auftreten können, immer so sind, daß im Gleichgewicht jeder Zustand gleich oft vorkommen wird. In unserem Falle vertreten $k'l'$ und $k''l''$ zwei solche Zustände eines aus zwei Molekülen bestehenden Systems. Gäbe es nicht mehr als eben diese zwei Zustände, so würde (6) sofort aus dem genannten Satze folgen. Es ist bei unserem System aber sogar sehr wesentlich, daß es außerordentlich viele Zustände $k_1 l_1$, $k_2 l_2$, ... $k_r l_r$ ... gibt, für die die Gesamtenergie dieselbe ist, und in einem solchen Falle besagt der genannte Satz nur, daß bei Koppelung die Wahrscheinlichkeiten a_s^r für die Übergänge von $k_r l_r$ auf $k_s l_s$ den Relationen

$$\sum_s (a_s^r - a_r^s) = 0 \tag{10}$$

genügen. Während bei klassisch kinetischer Betrachtungsweise die Relationen (10) schon für das Gleichgewicht der Maxwell-Boltzmanschen Verteilung $\bar{n}_k = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k}$ genügen [ähnliche Aussagen finden sich wiederholt in der Literatur über reaktionskinetische Fragen[3])], scheint es unbedingt notwendig, wenn man den Ansatz (3) als vernünftig ansehen will, daß die Gleichheit (6) zu Recht besteht, damit die Fermische Verteilung in kinetischem Gleichgewicht sein soll.

§ 4. Die Betrachtungen des § 2 lassen sich unschwer erweitern auf den Fall, wo mehrere Arten von Molekülen miteinander vermischt sind. Für jede Art findet man eine Fermische Verteilung, deren α ver-

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **40**, 501, 1926.
[2]) P. Jordan, ebenda **40**, 661, 1926.
[3]) Vgl. z. B. R. H. Fowler, Phil. Mag. **47**, 264, 1924.

schieden sein können, deren β aber wegen der Wechselwirkung verschiedenartiger Moleküle einander gleich sein müssen.

Ebenfalls sieht man leicht ein, daß das Resultat von Einsteins reaktionskinetischer Theorie des Planckschen Strahlungsgesetzes[1]) unverändert bleibt, wenn man die Häufigkeit der Emissions- und Absorptionsprozesse nach dem Beispiel des Ansatzes (3) modifiziert. In der Tat, während die Tatsache des Strahlungsgleichgewichts bei Einstein etwa in der Form

$$\bar{n}'(A'_{n} + \varrho B'_{n}) = \bar{n}'' \varrho B''_{n} \tag{11}$$

geschrieben wurde, müssen wir schreiben, indem der Energieaustausch zwischen Strahlung und Materie als eine schwache Koppelung zwischen dem Strahlungsfeld und den Energiezuständen 1, 2, ... k, ... angesehen wird:

$$\bar{n}'(1 - \bar{n}'')(A'_{n} + \varrho B'_{n}) = \bar{n}''(1 - \bar{n}')\varrho B''_{n}. \tag{12}$$

Während bei Einstein die n durch die Boltzmannsche Formel gegeben waren, gilt dasselbe bei uns für die Größen $\frac{n}{1-n}$. Das Resultat für ϱ ist also in beiden Fällen dasselbe.

§ 5. Bei näherer Betrachtung zeigt sich, daß die bei der Rechnung in § 2 gemachten Schritte sich modellmäßig nicht so scharf fassen lassen wie man es wünschen könnte. Die Rechnung verlangt eigentlich, daß es sehr viele Übergänge gibt, für die die Gleichung (2) genau erfüllt ist, und weiter, daß die Koppelungsenergie im Mittel klein ist, verglichen mit dem Unterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden Energiestufen des quantisierten Einzelmoleküls. Diesen zwei Forderungen wird aber in einem wirklichen Gase keineswegs Genüge getan, und die Zusammenstoßprozesse in einem bestimmten Raumteil werden weitgehend unabhängig sein von den Gefäßwänden, welche die ungestörte Quantisierung bestimmen. Es wäre daher vielleicht vorzuziehen, unsere Ableitung zu formulieren in etwa folgender Weise, die eine gewisse Ähnlichkeit hat mit Betrachtungsweisen, die früher bei der Frage der Gasentartung herangezogen worden sind.

Wir betrachten zuerst rein klassisch den Stoß zwischen zwei gleichen Molekülen, die aufeinander wirken können, indem sie die Träger von radialsymmetrischen Kraftfeldern kleiner Ausdehnung sind. Der Mittelpunkt des einen Moleküls soll zu einer gegebenen Zeit in einem Volumenelement $d V_k$ liegen, während seine Geschwindigkeit in einem

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. 18, 121, 1917.

Volumenelement $d\,G_{k'}$ des Geschwindigkeitsraumes liegen soll. Die analogen Größen beim anderen Molekül seien zur selben Zeit $d\,V_{l'}$ und $d\,G_{l'}$. Die Elemente des sechsdimensionalen Phasenraumes, die diesen Konfigurationen entsprechen, sind also:

$$Z_k h^3 = m^3\, d\,V_{k'}\, d\,G_{k'} \qquad \text{und} \qquad Z_{l'} h^3 = m^3\, d\,V_{l'}\, d\,G_{k'}. \tag{13}$$

Hierbei ist m die Masse eines Moleküls und h die Plancksche Konstante. Die Größen Z messen die Ausdehnung im Phasenraum, wenn h^3 als Einheit gewählt wird. Nach einer kleinen Zeit τ, innerhalb deren der Stoß erfolgt sein möge, liegen die Mittelpunkte und die Geschwindigkeiten der beiden Moleküle in der Umgebung von Werten, die durch k'' und l'' gekennzeichnet sein mögen. Das gesamte von den zwei Molekülen eingenommene Volumen im zwölfdimensionalen Phasenraum wird, infolge des Liouvilleschen Satzes, nach dem Stoß dasselbe sein wie vorher, und zwar gleich $Z_{k'} Z_{l'} h^6$. Wenn $\bar{n}_k$ die mittlere Anzahl der Moleküle in einer Phasenzelle der Größe h^3 angibt, so ergibt die klassische Mechanik für die Häufigkeit der betrachteten Stöße und der „umgekehrten" Stöße die Ausdrücke:

$$\bar{n}_{k'}\, \bar{n}_{l'}\, Z_{k'}\, Z_{l'}\, h^6 \qquad \text{und} \qquad \bar{n}_{k''}\, \bar{n}_{l''}\, Z_{k'}\, Z_{l'}\, h^6.$$

Durch die Boltzmannsche Verteilung $\bar{n}_k = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_k}$ ist die Gleichheit dieser Häufigkeiten und damit das statistische Gleichgewicht gesichert.

Um nun zum Fermischen Gesetz zu gelangen, hat man die Annahme hinzuzufügen, daß ein Stoß nur dann erfolgen kann, wenn in dem Phasengebiet, in das die Moleküle hinübergestoßen werden, noch „Platz" frei ist, und daß daher die Stoßfähigkeit noch mit dem Bruchteil der Zellen jenes Phasengebiets, das „unbesetzt" ist, multipliziert werden soll. Das heißt, die Häufigkeit der Stöße $k'\,l' \to k''\,l''$ ist noch mit $(1 - \bar{n}_{k''})\,(1 - \bar{n}_{l''})$ zu multiplizieren, während zur Häufigkeit der umgekehrten Stöße noch der Faktor $(1 - \bar{n}_{k'})\,(1 - \bar{n}_{k''})$ hinzukommt. Gleichgewicht ist also jetzt gesichert, wenn

$$\bar{n}_{k'}\, \bar{n}_{l'}\, (1 - \bar{n}_{k''})\, (1 - \bar{n}_{l''}) = \bar{n}_{k''}\, \bar{n}_{l''}\, (1 - \bar{n}_{k'})\, (1 - \bar{n}_{l'}), \tag{14}$$

was eben nur bei der Fermischen Verteilung möglich ist. Die Notwendigkeit der Gleichung (14) könnte man etwa noch mittels der Methoden des Boltzmannschen H-Theorems näher begründen.

Bei der in diesem Paragraphen befolgten Methode ist die Abänderung, die in den klassischen Häufigkeitsansatz für den Stoß eingeführt wurde, natürlich in hohem Grade formal. Zumal tritt dies zutage, wenn man bedenkt, daß die Phasenelemente klassisch immer so klein gewählt werden müssen, daß die Größen Z_k sehr klein sind, verglichen mit der Einheit.

§ 6. Unser Versuch, das Fermische Gesetz kinetisch zu begründen[1]), kann voraussichtlich zu einer modellmäßig schärferen Theorie ausgebaut werden. Einerseits scheint er uns deshalb interessant, weil die bisherige statische Begründung ja mehr oder weniger stillschweigend gewisse Postulate benutzt, die sich auf die Zuordnung von empirischen Meßresultaten zu den aus den Rechenregeln der bisherigen Quantentheorie gewonnenen Resultaten beziehen. Die nähere Begründung dieser Postulate kann aber wohl nur herbeigebracht werden, wenn man imstande ist, die Einzelprozesse näher nach dem Muster einer kinetischen Theorie zu verfolgen. Andererseits ist es klar, daß unsere Betrachtungen gar keine Andeutung in der Richtung einer „Erklärung" der Paulischen Äquivalenzregel zu geben vermögen, ebensowenig wie die Betrachtung der Übergangswahrscheinlichkeiten in einem Atom mit mehreren Elektronen auf Grundlage der verfeinerten quantenmechanischen Interpretation[2]) dieser Regel dazu imstande ist.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. In einer soeben erschienenen Arbeit von Jordan (ZS. f. Phys. **41**, 711, 1927) wird gelegentlich der zum Fermischen Gesetz führende Häufigkeitsansatz (3), (4) erwähnt und dem in der Fußnote auf S. 482 erwähnten Ansatz für das Bose-Einsteinsche Gesetz, das von demselben Verfasser schon früher angegeben war (ZS. f. Phys. **33**, 649, 1925), an die Seite gestellt. Jordan geht jedoch nicht auf die von uns hervorgehobene anschauliche Deutung von (3), (4) ein, und auch die prinzipielle Frage der Gleichheit der Faktoren a (§ 2), bzw. des quantentheoretischen Analogons des Liouvilleschen Theorems (§ 5), wird in seiner Arbeit nicht näher berührt.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926.

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Einstein-Stiftung.)

Weitere Untersuchungen am ersten Li-Funkenspektrum.

Von **Hermann Schüler** in Potsdam.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. März 1927.)

Das erste Li-Funkenspektrum wird, wie früher bereits beschrieben, durch eine Glimmentladung in reinem Li-Dampf mit Hilfe der geschlossenen nur mit einem Spalt versehenen Hohlkathode erzeugt. Es werden einige Beobachtungen, die beim Betrieb solcher Entladungsröhren gemacht worden sind, mitgeteilt. In spektroskopischer Hinsicht sind die Untersuchungen von dem Gesichtspunkt aus durchgeführt, die Feinstrukturen mit Spektralapparaten von möglichst großer Dispersion und Auflösung zu beobachten, soweit die Lichtquelle es gestattet.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich in erster Linie damit, die Ortholithiumfunkenlinie 5485 ($2s - 2p_i$) noch einmal mit einem Spektralapparat von größerer Dispersion und Auflösung zu analysieren, als es bisher geschehen ist[1]). Benutzt wurde das große Rowlandsche Konkavgitter des Astrophysikalischen Observatoriums in Potsdam[2]), mit dem Krümmungsradius von 6 m in der Tübinger Aufstellung nach Paschen. In zweiter Ordnung ist die Dispersion 1,3 Å.-E. pro Millimeter und die Auflösung ungefähr 150000. Um diese Aufgabe mit Erfolg durchführen zu können, war es zweckmäßig, die Leistungsfähigkeit der Lichtquelle[3]) noch zu steigern. Das konnte in der Weise geschehen, daß man das Potential der Li-Glimmentladung, in deren negativem Glimmlicht die Linie erzeugt wird, möglichst hoch treibt, weil dadurch die Anregung der Funkenlinien stärker wird, und daß man weiter die Brenndauer einer Li-Füllung durch entsprechende Maßnahmen verlängert[4]).

Für gewöhnlich liegen die Entladungspotentiale beim Li zwischen 350 und 450 Volt; es ist möglich gewesen, sie in der gleichen Anordnung auf 600 bis 700 Volt zu bringen, wobei 700 noch nicht als die Maximalspannung angesprochen werden darf. Beim Na, mit dem normalen Potential von 300 Volt, war eine Steigerung bis 900 Volt zu be-

---

[1]) H. Schüler, Ann. d. Phys. **76**, 292, 1925, Dispersion 4,9 Å.-E./mm, Auflösungsvermögen ungefähr 100000.

[2]) Es sei hier Herrn Grotrian, der die von ihm aufgestellte Gitterapparatur in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, bestens gedankt; vgl. auch H. Gieseler und W. Grotrian, Runge-Heft der Naturwissenschaften 1927.

[3]) H. Schüler, ZS. f. Phys. **36**, 323, 1926.

[4]) Die zur Lösung dieser Aufgabe nötigen Versuche wurden mit Hilfe eines Hilger-Quarzspektrographen, der von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellt ist, unternommen.

obachten; auch hier handelt es sich noch nicht um einen Grenzfall. Die Potentialsteigerung wurde dadurch erreicht, daß vor Einleitung der eigentlichen Glimmentladung eine sorgfältigere Entgasung des Metalles im Vakuum vorgenommen wurde, als es bisher geschehen war. Mit dem um die Kathode herumgelegten elektrischen Ofen wurde unter ständigem Pumpen das Metall sehr langsam und vorsichtig erwärmt. Hochspannung war während dieser Zeit nicht angelegt, weil beim Einsetzen jeder Entladung sofort starke Metallzerstäubung stattfindet. Ist man etwa im Laufe einer Stunde auf schwacher Rotglut der Kathode angelangt, dann stellt man die Pumpe für einige Minuten ab. Die auch jetzt noch in der Apparatur frei werdenden Gase erhöhen allmählich den Druck in der Röhre, bis die Entladung in der richtigen Form im Innern der Kathode anspringt; nun wird der Hahn zur Pumpe wieder geöffnet und ständig weiter gepumpt. Im Falle des Li und Na kann jetzt auch der elektrische Ofen abgestellt werden, weil die Zerstäubung im Innern der Kathode genügend Dampfdruck erzeugt. Beim Li beträgt das Potential an der Röhre zuerst wenig über 300 Volt, die Balmerlinien sind im Spektralapparat noch zu beobachten. Sie werden bald schwächer, gleichzeitig steigt das Potential, bis es schließlich die oben erwähnten Werte erreicht, bei denen kein Wasserstoff mehr mit dem Auge wahrzunehmen ist. Trotzdem zeigen die Spektrogramme immer noch spurenweise Wasserstoff. Wenn die Li-Füllung nahezu aufgebraucht, der Dampfdruck also geringer geworden ist, tritt H wieder ganz schwach auf, und das Potential fällt auf Werte zwischen 500 und 600 Volt. Das ist das äußere Zeichen dafür, daß die Entladung bald ausgeht. Eine Füllung von 4 g Li brennt bei dieser Vorbehandlung etwa 5 Stunden, während man nach schlechter Entgasung bei Potentialen von 300 bis 400 Volt Brenndauern von nur 3 Stunden erzielt. Durch diese Manipulation ist also nicht nur das Potential erhöht, sondern auch die Brenndauer verlängert worden. Als wesentlich ist dabei zu beachten, daß man die eiserne Kathode, die schon einmal im Gebrauch war, vor erneuter Füllung in Salpetersäure taucht, bis die Ätzfiguren sichtbar werden. Ein Abschmirgeln der Kathode hat nicht die gleiche Wirkung. Es handelt sich dabei wohl um eine möglichst intensive Reinigung der Fe-Oberfläche von Li. Eisen, das Li-Dampf in einer Glimmentladung ausgesetzt war, hat ein etwas weißeres Aussehen als gewöhnliches Eisen und eine auffallend geringe Neigung zur Rostbildung; ja es kann nicht einmal mit Sicherheit gesagt werden, ob die Legierung Fe–Li, die sich in der Entladungsröhre an der Oberfläche des Fe bildet, überhaupt rostet.

Es sind Aufnahmen der 5485 mit dem Konkavgitter in erster und zweiter Ordnung gemacht worden (die dritte Ordnung ist sehr viel lichtschwächer), Expositionszeit 10 Stunden. In Tabelle 1 sind die Meßresultate zusammengestellt:

Tabelle 1.

Linien-nummer	Intensität	Wellenlänge in Luft (I. Å.)	ν_{vac}	Bemerkungen
1	0,5	5483,55	18 231,31	Bei stigmatischer Abbildung erscheint die Komponente nur im elektrischen Felde
2	1,5	5483,67	18 230,91	
3	4	$5483{,}86_4$	18 230,26	
14	0,2	5484,10	18 229,48	
4	8?	5484,63	18 227,72	Differenz $\Delta\nu = 0{,}20$
5	10	5484,69	18 227,52	Differenz $\Delta\nu = 0{,}31$
6	6	$5484{,}78_5$	18 227,21	
7	2	5485,02	18 226,43	
8	6	$5485{,}17_5$	18 225,91	
13	4?	5485,31	18 225,46	Differenz $\Delta\nu = 0{,}21$
9	5	$5485{,}37_5$	18 225,25	Differenz $\Delta\nu = 0{,}32$
10	3	5485,47	18 224,93	
11	1	5485,65	18 224,33	
12	0	5486,19	18 222,54	Vielleicht zweiter Geist von 2741,29 vierter Ordnung

Die Linienbezifferung ist die gleiche wie früher (l. c.), die neugefundenen Komponenten sind weiterlaufend beziffert. Die Intensitäts-

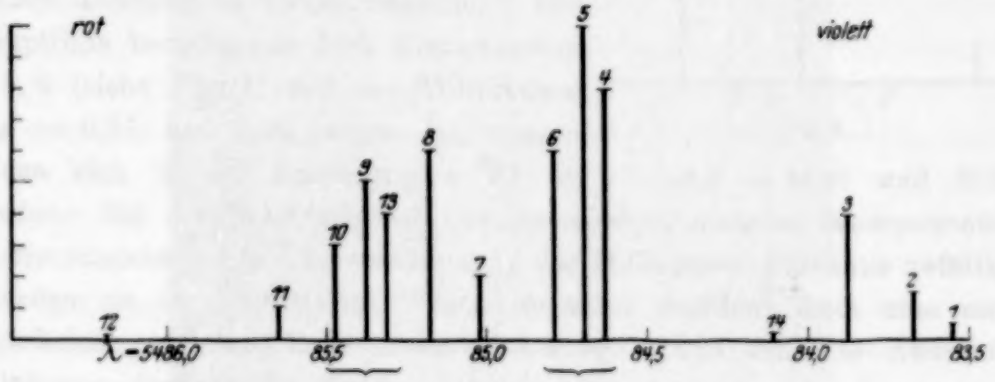


Fig. 1.

angaben beruhen nur auf Schätzung, gemessen wurde gegen Li-Bogen 2741,29 Å.-E.

In Fig. 1 ist das Liniengebilde schematisch wiedergegeben in der Weise, daß die Ordinate die Intensitäten, die Abszisse die Wellenlängen darstellen.

Die Fig. 2 und 3 zeigen die Photometerkurve dieser Liniengruppe mit eingetragener Linienbezifferung, aufgenommen mit dem hiesigen selbst-

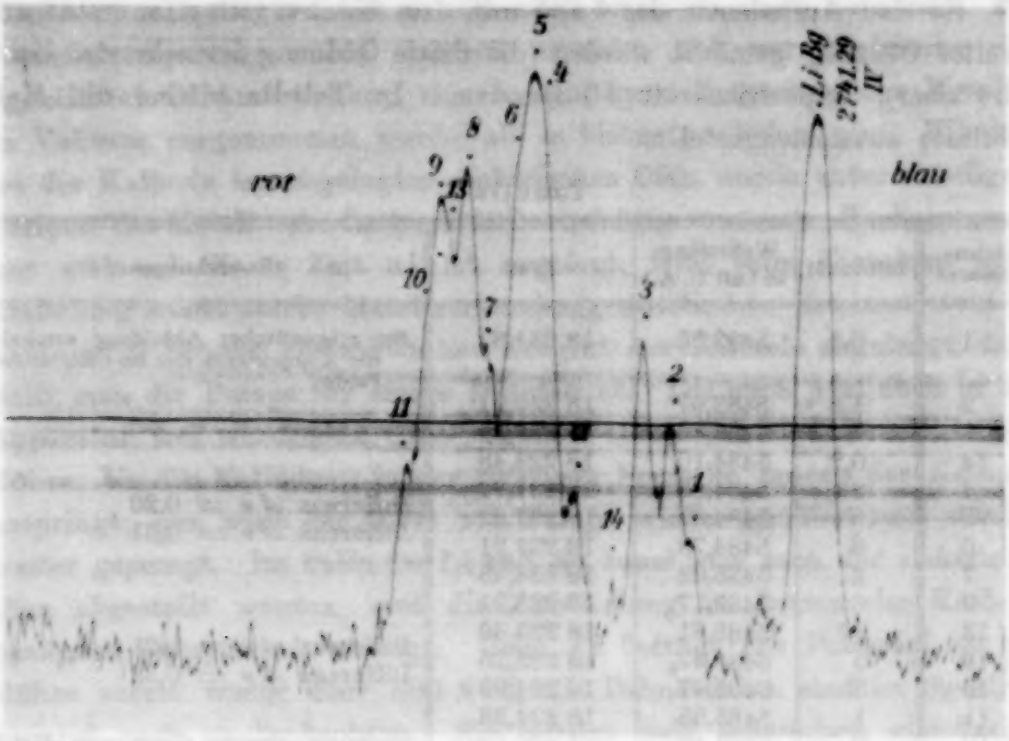

rot
blau
Li Bg 2741.29 II
5
4
6
8
9
13
10
7
11
3
2
1
14

Fig. 2.

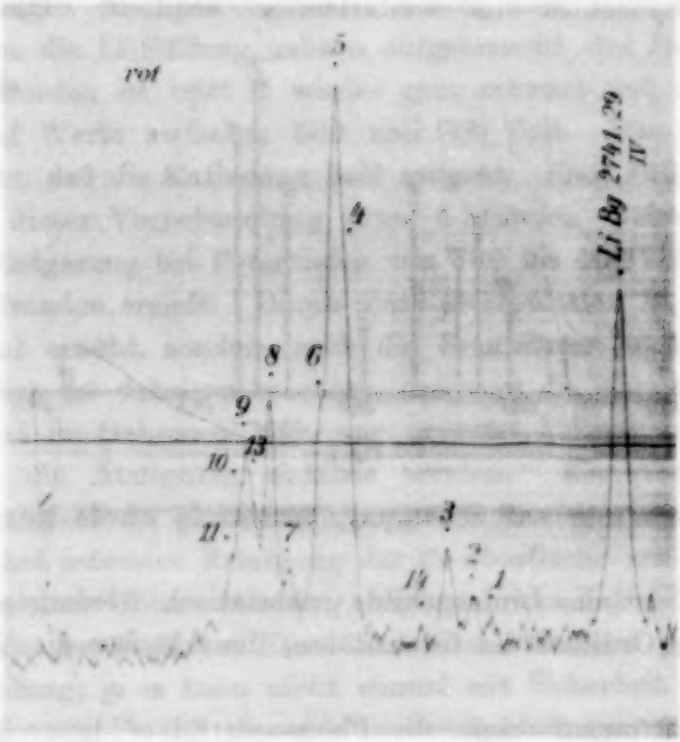

rot
Li Bg 2741.29 II
5
4
8
6
9
13
10
11
7
3
2
1
14

Fig. 3.

registrierenden Photometer nach Koch, Übersetzungsverhältnis 1:20. Fig. 2 ist das Photogramm von einer Platte mit zehnstündiger Belichtung, Fig. 3 von einer Platte mit nur dreistündiger Exposition. In Fig. 3 tritt die Komponente 4, weil sie noch nicht überbelichtet ist, besser heraus als in Fig. 2. Komponente *a* in Fig. 2 ist ein Geist der Bogenlinie 2741,29. Was die Linienzahl anbetrifft, so sind drei neue Komponenten beobachtet worden, wovon zwei (Nr. 13 und 14) mit Sicherheit zu 5485 gehören, während Nr. 12 ein Geist von 2741,29 sein kann. Eine vollständige Deutung dieses Liniengebildes liegt zwar zurzeit noch nicht vor, jedoch hat Heisenberg in einer Arbeit[1]) über die Spektra von Atomsystemen mit zwei Elektronen einen sehr bedeutungsvollen Anfang gemacht. Nach ihm stellt die Grobstruktur der 5485 ein verzerrtes einfaches Triplett dar (Fig. 4), die stärkste Linie in der Mitte, die zweite nach längeren Wellen, die dritte und schwächste nach kürzeren Wellen; das Abstandsverhältnis $\frac{1-2}{1-3}$ soll 2 zu 3 sein. Eine Prüfung dieser Angaben läßt sich nicht ohne weiteres vornehmen, weil die Gruppierung der Linien noch unbekannt ist. Aus der Betrachtung der Spektrogramme heraus sei auf einige Punkte aufmerksam gemacht, die, das möge von vornherein betont sein, in keinerlei Beziehung zu der richtigen theoretischen Deutung zu stehen brauchen. Die Hauptlinie besteht aus drei Komponenten 4, 5, 6 (siehe Fig. 1) mit den Differenzen $\Delta\nu = 0{,}21$ und 0,32, diese Differenzen finden sich in der Liniengruppe 13, 9, 10, $\Delta\nu = 0{,}20$ und 0,31 wieder. Bei der Schwierigkeit des Ausmessens mancher Komponenten ist die ausgezeichnete Übereinstimmung der Differenzen durchaus zufällig, trotzdem sie aus gemittelten Werten erhalten wurden; denn man muß berücksichtigen, daß diese Komponenten bei etwas diffusem Aussehen selbst von dem großen Konkavgitter zweiter Ordnung nur knapp aufgelöst werden. Immerhin fällt dem Betrachter der Platten die Ähnlichkeit der beiden Gruppen auf. Nimmt man nun an, daß die Komponenten 4, 5, 6 die Feinstruktur der stärksten Triplettlinie, 13, 9, 10 die der nächsten Triplettlinie sind, so muß die dritte, wenn das Abstandsverhältnis wirklich 2:3 ist, sehr genau dorthin fallen, wo die Komponente 2 liegt. Die Intensität dieser Komponente ist leider zu

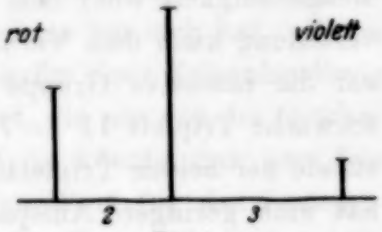


Fig. 4.

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **39**, 499, 1926.

schwach, als daß man eine etwa vorhandene ähnliche Feinstruktur beobachten könnte.

Zu einer etwas erweiterten Gruppierung kommt man, allerdings rein formal, wenn man die schematische Zeichnung Fig. 1 betrachtet,

1. Gruppe 4, 5, 6, 7,
2. „ (8), 13, 9, 10, 11,
3. „ 1, 2, 3, 14,

nur Komponente 8 würde fürs erste herausfallen. Man muß aber mit der allerdings geringen Möglichkeit rechnen, daß in dem Funkenbilde Linien enthalten sein können, die zu den bis jetzt noch nicht eingeordneten Li-Linien gehören (wahrscheinlich vom Li-Atom mit angeregter He-Schale). Wenn sich dagegen die Gesamtintensität der 1.:2.:3. Gruppe wie 5:3:1 verhalten soll, so müßte Komponente 8 wohl noch zur 2. Gruppe gehören, und die Übereinstimmung der Abstände in der Gruppe 4, 5, 6 und 13, 9, 10 wäre eine zufällige. Betrachtet man einmal die schwächsten Komponenten einer jeden Gruppe, das sind Nr. 11, 7, 14, so ist das Abstandsverhältnis $\frac{0{,}63}{0{,}92}$ unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit wohl dem Wert $^2/_3$ gleichzusetzen; auch die Intensitätsverteilung kann dem Verhältnis 3:5:1 durchaus entsprechen. In bezug auf die intensive Gruppe (8), 13, 9, 10 — 4, 5, 6 — 1, 2, 3 ist das schwache Triplett 11 — 7 — 14 nach Rot gelagert, die absoluten Abstände der beiden Tripletts sind aber nicht gleich, sondern das schwache hat eine geringere Aufspaltung. Was nun die Erklärung des ganzen Liniengebildes anbetrifft, so ist nach den Voraussetzungen von Heisenberg nur ein einfaches Triplett zu erwarten. Die Annahme eines Isotopen-Effektes würde, falls man nur die Änderungen der Rydbergkonstanten beim Atomgewicht 6 und 7 berücksichtigt, ein zweites schwaches Triplett nach Rot verlagert fordern, das entsprechend dem Mischungsverhältnis der Isotopen (16:1) auch 16 mal schwächer sein müßte und eine Verschiebung von 0,07 Å.-E. haben sollte. Bei der Gruppe (8), 13, 9, 10 — 4, 5, 6 — 1, 2, 3 gegen das Triplett 11 — 7 — 4 ist die Verlagerung nach Rot vorhanden, auch der Intensitätsunterschied könnte dem Verhältnis 16:1 entsprechen; dagegen ist die Verschiebung, wie bereits bemerkt, nicht konstant, sondern schwankt zwischen Werten, die vier- bis sechsmal größer sind als der erwartete von 0,07 Å.-E., eine Tatsache, die weiter unten noch einmal diskutiert wird. Trotzdem ist der Gedanke an einen Isotopeneffekt nicht ganz von der Hand zu weisen, weil man bis heute noch nicht weiß, wie sich der Isotopeneffekt

an Atomspektren äußert, ob er sich wirklich nur aus der Änderung der Rydbergkonstanten ergibt. Aber selbst wenn solch eine Möglichkeit vorsichtigerweise in Betracht gezogen wird, bleibt doch noch eine weitere Aufspaltung des Tripletts $2s - 2p_i$ übrig. Der Verfasser hat früher bereits (l. c.) an die unmittelbare Wirkung der Kernstruktur gedacht. Heisenberg weist in seiner Arbeit (l. c.) nun darauf hin, daß ein magnetisches Moment des Kernes von der Größenordnung des Momentes des Elektrons bereits einen Effekt von entsprechender Größenordnung ergeben würde. Was die Struktur der Atomkerne anbelangt, so ist der He-Kern aus vier H-Atomen, Li_6 aus sechs, Li_7 aus sieben H-Atomen aufgebaut. In Analogie zu den Elektronenanordnungen im Atom wird man beim He mit einer gewissen Abgeschlossenheit der Kernkonfiguration rechnen dürfen, während das bei Li_6 und besonders bei Li_7 nicht mehr der Fall ist. Vielleicht ist darin der Grund zu suchen, daß selbst unter den günstigen Bedingungen, unter denen Hansen[1]) die He-Struktur analysiert hat, keine Andeutung einer weiteren Aufspaltung als die in ein einfaches Triplett gefunden worden ist.

Schließlich muß man bei einem Deutungsversuch des Liniengebildes der 5485 noch berücksichtigen, daß man die gleichzeitige Wirkung des Isotopeneffektes und des Effektes der Kernstruktur vor sich hat. Wenn das starke Li_7 durch die Wirkung des Kernes außer einer Feinaufspaltung noch eine Verlagerung der Triplettlinien erfährt, die nur von der Größenordnung der Feinaufspaltung zu sein braucht, so könnte man aus dem Bilde der 5485 überhaupt nicht den richtigen Wert für den Isotopeneffekt ermitteln. Der veränderliche Abstand der Gruppe 4, 5, 6 — (8), 13, 9, 10 — 1, 2, 3 zu dem Triplett 7 — 11 — 14, würde dann darin seine Erklärung finden.

Außer der 5485 sind noch

$$\begin{aligned} 4881{,}3 \quad & 3p_i - 4s, \\ 5038{,}2 \quad & 3P - 4S, \\ 4788{,}5 \quad & 3P - 4D, \end{aligned}$$

auf etwaige Feinstrukturen hin untersucht worden. Benutzt wurde der große Prismenapparat des hiesigen Instituts[2]); er besitzt in der Gegend 4670 eine Dispersion von 2,74 Å.-E. pro Millimeter und ein Auflösungsvermögen von über 100000, leistet also in diesem Gebiet bei ausgezeichneter Lichtstärke das gleiche wie ein großes Rowlandsches

[1]) H. Hansen, Nature, Februar 1927.

[2]) Beschreibung siehe E. Freundlich, Das Turmteleskop der Einstein-Stiftung. Berlin, Julius Springer, 1927.

Konkavgitter in erster Ordnung. Die Versuche haben insofern ein negatives Resultat ergeben, als bei keiner von den Linien unter diesen Verhältnissen eine Feinstruktur beobachtet werden konnte; immerhin läßt das Verhalten der Linien gewisse Aussagen zu. 4881,3 ($3p_i - 4s$) zeigt einen schwachen Begleiter nach Rot. Er ist wohl als die schwächste Triplettlinie von $3p_i - 4s$ auzusprechen. Seine Entfernung von der Mitte der sehr diffusen starken Hauptlinie beträgt etwa 1,4 bis 1,7 Wellenzahleinheiten, das ist ungefähr $^1/_3$ bis $^1/_4$ derjenigen Aufspaltung, die man bei $2s - 2p_i$ findet. Die Feinstruktur bleibt in der sehr diffusen starken Komponente verborgen.

Die Untersuchung von 5038,2 ($3P - 4S$) und 4788,5 ($3P - 4D$) geschah aus dem Grunde, weil ein Effekt der Kernstruktur sich unter Umständen auch in dem Parlithiumsystem bemerkbar machen sollte. Da nun bereits bei $3p_i - 4s$ keine Auflösung in Feinstrukturen zu beobachten war, so ist das bei $3P - 4S$ und $3P - 4D$ noch weniger zu erwarten. Verglichen mit 4881,3 sind diese Linien auch viel schmaler, dagegen erscheinen sie etwas diffus im Hinblick auf die scharfen Linien des Li-Molekülspektrums, die in unmittelbarer Nähe liegen. Die Möglichkeit von Feinstrukturen im Parlithiumsystem ist also trotz des negativen Resultates noch nicht ganz von der Hand zu weisen.

Auf den Aufnahmen mit dem Prismenapparat sind auch Li^+ 4671,8 ($3d - 4f$) und 4678,2 ($3D - 4F$) zu sehen. 4671,8 ist eine einfache Linie, während unmittelbar neben 4678,2 (5) eine neue Linie 4678,4 ($3u$) beobachtet wird. Da ein Zusammenhang zwischen den beiden letzten Linien kaum anzunehmen ist, so scheint es sich um eine weitere Linie der neuen bisher noch nicht eingeordneten Li-Linien zu handeln. Die von Werner[1]) als Li-Linie beobachtete 4607,4 Å.-E. ist vom Verfasser nicht gefunden worden. Es handelt sich wohl um die Sr-Linie 4607,34 Å.-E. ($1S - 2P$).

Für die Überlassung des Hilger-Quarz-Spektrographen, mit dem die Vorversuche durchgeführt wurden, sei der Notgemeinschaft vielmals gedankt.

[1]) S. Werner, Nature, Juli 1926.

Intensitätsmessungen in den Spektren des Cäsiums und des Kaliums.

Von **A. Filippov** in Leningrad.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. März 1927.)

Intensitätsmessungen an den Alkalien in Spektralröhren werden mitgeteilt. Das zweite Hauptserienglied des Cäsiums weist eine starke Abweichung von der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo auf. An der diffusen und Bergmannserie des Cäsiums, sowie an der diffusen und scharfen Serie des Kaliums war keine nennenswerte Abweichung von der genannten Regel zu erkennen.

Die Intensitätsmessungen an den Alkalien sind bisher in Flammen und Bogen ausgeführt. Es war von Interesse, dieselben Messungen auch in Spektralröhren anzustellen.

In seiner Arbeit „Über Glimmentladung und Emission der Alkalimetalldämpfe" gebraucht Gehlhoff[1]) Spektralröhren, welche mit reinem Metall und Helium von einigen Millimeter Druck gefüllt sind.

Bei der Untersuchung des Cäsiumleuchtens macht Gehlhoff aufmerksam auf die Intensitätsänderung, welche das violette Hauptserienglied $1s - 3p$ bei verschiedenen Drucken des Heliums erleidet und welche er durch die Zahl der Zusammenstöße der Cs- und He-Moleküle erklärt. Bei dem gleichen Cs-Partialdruck ist nach der Angabe von Gehlhoff bei hohem He-Druck (135 mm) die kurzwellige Linie des Dubletts (4555 Å) heller, bei kleinen die langwellige (4593 Å).

In der vorliegenden Arbeit wurden Cäsium und Kalium untersucht. Beim Einschmelzen der Aluminiumelektroden mußte man Bleiglas vermeiden, da dieses durch die Alkalimetalle sehr schnell zerstört wird. Die verwendeten Elemente Cäsium und Kalium wurden nach dem Verfahren von Hackspill[2]) aus den Chloriden und mittels metallischen Calciums durch Erhitzen bis zu ungefähr 500° hergestellt. Das aus dem Reaktionsgemisch abdestillierte Metall wurde nach zweimaliger Destillation in die Röhre eingeführt. Die Röhren und das Reaktionsgemisch wurden vor der Herstellung des Metalls während vier Stunden unter stetigem Pumpen bis 400° erhitzt.

Helium wurde aus Thorianit durch Erhitzen bis 1000° hergestellt und durch gekühlte Kokosnußkohle gereinigt. Nach der Einführung des Metalls und des Heliums wurde die Röhre noch einmal bei Stromdurch-

[1]) G. Gehlhoff, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **13**, 183, 1911.
[2]) M. Hackspill, Recherches sur les métaux alcalins. Paris 1912.

gang erhitzt und mit in flüssiger Luft gekühlter Kohle gereinigt und dann abgeschmolzen.

Die Röhren wurden mit einem Induktor von Klingelfuss betrieben. Die Anordnung für die Intensitätsmessungen war der von Dorgelo ähnlich [1]). Die Aufnahmen wurden auf mit Pinaverdol oder Dicyamin sensibilisierten Platten von Wratten-Wainright ausgeführt. Für das violette Dublett des Cäsiums wurden die Platten Agfa und Wellington benutzt.

Es wurde ein Plangitterspektrograph von Steinheil verwendet. Die erhaltenen Schwärzungen wurden mit Hartmannschem Mikrophotometer ausgemessen. Zur Untersuchung des Cäsiums wurden zwei Röhren hergestellt. Der Druck des Heliums betrug in der einen 1,5 mm, in der anderen 110 mm. Die Röhrenkapillaren, welche 1,5 mm weit und 8 cm lang waren, wurden bei den Aufnahmen stets parallel dem Spalte des Spektrographen eingestellt. Die Temperatur des Heizofens, in dem sich die Röhren befanden, wurde von Zimmertemperatur bis 200° verändert. Bei größerer Stromstärke konnte man die Linien des Cäsiums auch bei Zimmertemperatur erhalten.

Die Intensitätsmessungen an beiden Röhren lieferten für das zweite Hauptserienglied des Cäsiums folgende Werte:

$J_{4555} : J_{4593}$ von 0,9 : 1 bis 3 : 1 für das Rohr I, Druck des He 110 mm
und

$J_{4555} : J_{4593}$ von 0,7 : 1 bis 2,7 : 1 für das Rohr II, Druck des He 1,5 mm.

Wie man hieraus ersieht, ist es möglich, wie bei hohem so auch bei niedrigem He-Druck für das Intensitätsverhältnis kleinere Werte als 1 : 1 zu erhalten, d. h. die kurzwellige Linie des Dubletts (4555 Å) ist heller als die langwellige (4593 Å). Bei okularer Beobachtung mit einem Handspektroskop habe ich an der Kapillare ein Intensitätsverhältnis größer als 1 : 1, an einer weiten Stelle der Röhre dagegen ein Verhältnis kleiner als 1 : 1 gefunden.

Da die kleineren Werte des Intensitätsverhältnisses im allgemeinen bei höheren Temperaturen, d. h. bei größeren Dampfdichten beobachtet wurden, so lag die Vermutung nahe, daß die Intensitätsschwankungen durch Selbstumkehrung verursacht waren.

Das zweite Hauptserienglied des Cäsiums wurde daher mit dem Stufengitter (30 Platten) von A. Hilger in London untersucht. In Fig. 1 sind einige von mir erhaltene Photographien wiedergegeben.

[1]) A. Filippov, ZS. f. Phys. **36**, 477, 1926.

Die Photographie 1a ist mit der Flamme [Intensitätsverhältnis etwa 3,5 : 1][1]), 1b mit der Röhre II (Intensitätsverhältnis etwa 2 : 1), 1c mit derselben Röhre II bei größeren Dampfdichten (Intensitätsverhältnis etwa 1 : 1) erhalten. Man sieht deutlich, wie das Intensitätsverhältnis mit abnehmender Selbstumkehrung wächst. Das Auftreten von Werten, welche kleiner als 1 : 1 sind, muß völlig der Selbstumkehrung zugeschrieben werden. Selbst bei den größten Werten des Intensitätsverhältnisses (3 : 1) in der Röhre war mit dem Stufengitter Selbstumkehrung deutlich wahrzunehmen. Daraus ist zu schließen, daß in den

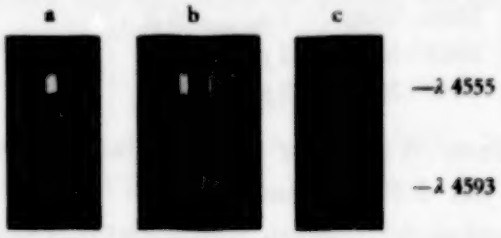


Fig. 1.

Spektralröhren das wahre Intensitätsverhältnis wie bei kleinen, so auch bei großen He-Drucken von dem nach der Intensitätsregel von Burger und Dorgelo zu erwartenden Wert 2 : 1 stark abweicht.

Ferner wurden Intensitätsmessungen an der diffusen und an der Bergmann-Serie des Cäsiums ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Metall	λ	Serie	Erwartete Intensitätsverhältnisse nach den Regeln von Burger und Dorgelo	Beobachtete Intensitätsverhältnisse
Cs	6973 : 6983	$2p_1 - 5d_{1,2}$	9 : 1	8,0 : 1
	6213 : 6218	$2p_1 - 6d_{1,2}$	9 : 1	8,8 : 1
	6870 : 6824	$3d_{1,2} - 7f$	1,5 : 1	1,45 : 1
	6473 : 6432	$3d_{1,2} - 9f$	1,5 : 1	1,4 : 1

In der fünften Spalte ist das Mittel der beobachteten Einzelwerte angegeben. Der Fehler einzelner Beobachtungen beträgt 4 Proz. Bei der Bergmannserie ist er infolge eines kontinuierlichen Hintergrundes, welcher bei $2^1/_2$ stündiger Aufnahmezeit hervortritt, größer, etwa 6 Proz.

Die Röhre mit Kalium war 1 cm weit und 12 cm lang. Der Druck des Heliums betrug 6 mm. Photographiert wurde das Leuchten in der

[1]) Vgl. H. Kuhn und H. Jacob, Phys. ZS. **27**, 819, 1926; A. Filippov, l. c.

Nähe der Kathode, da hier die Nebenserien stärker hervortreten als in den anderen Teilen der Röhre.

Die Tabelle 2 gibt die erhaltenen Resultate wieder.

Tabelle 2.

Metall	λ	Serie	Erwartete Intensitätsverhältnisse nach den Regeln von Burger und Dorgelo	Beobachtete Intensitätsverhältnisse
K	5832 : 5812	$2p_{1,2} - 5d$	2 : 1	1,95 : 1
	5360 : 5343	$2p_{1,2} - 6d$	2 : 1	2,05 : 1
	5802 : 5783	$2p_{1,2} - 4s$	2 : 1	2,0 : 1
	5340 : 5323	$2p_{1,2} - 5s$	2 : 1	2,05 : 1

Die einzelnen Werte der Intensitätsverhältnisse unterscheiden sich nicht mehr als um 4 Proz. voneinander.

Ferner wurden Aufnahmen mit verschiedenen Stromstärken gemacht. Dies zu untersuchen war von Interesse, um eine mögliche Beeinflussung der Intensitätsverhältnisse durch die Stromstärke nachzuprüfen. Eine Beeinflussung konnte aber nicht bemerkt werden.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. D. Roschdestwensky für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit herzlich danken.

Leningrad, Optisches Staatsinstitut, Februar 1927.

Über die Absorptionsfähigkeit der Sternmaterie.

Von S. C. Roy in Allahabad (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Dezember 1926.)

Es wird ein Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten der Strahlung durch Materie bei verschiedenen Ionisationszuständen gegeben. Es wird gezeigt, daß die Absorptionsfähigkeit der Sternmaterie inmitten eines Sterns am größten ist und nach außen hin abnimmt. Nach der gegenwärtigen Kenntnis von der Sternabsorption wächst das Leuchten sowohl der Zwerg- als auch der Riesensterne mit der Abnahme ihrer effektiven Temperaturen. Dieser Schluß ist in Übereinstimmung mit der Bedingung des stabilen Gleichgewichts der Sterne, wie sie von Eddington abgeleitet ist.

1. Einleitung.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) habe ich den Versuch gemacht, ein Bild von der Wirkung zu entwerfen, die Strahlung von hoher Temperatur auf kalte Atome ausübt im Gegensatz zu den Wirkungen zwischen Atomen und Strahlung im Temperaturgleichgewicht. In der hier vorliegenden Arbeit soll der Einfluß besprochen werden, den die dort ausgeführten Gedankengänge auf einige Fragen der Astrophysik haben.

A. S. Eddington[2]) und andere haben darauf hingewiesen, daß in einem Sterne, wenn man ihn im ganzen betrachtet, Materie und Strahlung sich nicht in thermodynamischem Gleichgewicht befinden. Hieraus folgt jedoch nicht notwendig, daß die Anwendung des Saha-Fowler-Milneschen Gesetzes des Ionisationsgleichgewichtes auf einen einzelnen Teil eines Sternes, wo die Temperatur der Atome stationär bleibt, falsch sein müsse. Die gesamte strahlende Energie, die zu einer beliebigen Zeit in einem beliebigen Teile einer Sternatmosphäre bei einer festen Temperatur T vorhanden ist, besteht aus Strahlung, die im Gleichgewicht mit der Temperatur T der Atome ist, und einem überlagerten äußeren Strahlungsfeld, das von den heißeren Gegenden des Sternes stammt. Der Zustand des „thermischen Gleichgewichtes“ zwischen Atomen, Ionen, Elektronen und Strahlung, die der Temperatur T entspricht, möge durch die beiden entgegengesetzt laufenden Reaktionen ($A^+ e \rightleftharpoons A^+ + e$) aufrechterhalten werden, deren Einzelmechanismus nach ($h\nu \rightleftharpoons \Phi + \frac{1}{2} m v^2$) vor sich geht, wo Φ die Ionisationsarbeit eines Atoms bedeutet. Die Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden entgegengesetzten „thermischen Reaktionen“ sind vollständig durch die Temperatur T der Atome in dem betreffenden

[1]) S. C. Roy, Proc. Roy. Soc. **112**, 599, 1926.
[2]) A. S. Eddington, ebenda (A) **111**, 424, 1926.

Gebiet gegeben. Das nach außen strömende äußere Strahlungsfeld hoher Temperatur bringt dadurch eine Störung dieses „thermischen Gleichgewichtes“ hervor, daß es durch „photoelektrische Ionisation“ die Entstehung „heißer Elektronen“ verursacht. Wenn aber[1]) die Reaktionsgeschwindigkeit der „photoelektrischen Ionisation“ sehr langsam, verglichen mit der Reaktionsgeschwindigkeit der „thermischen Ionisation“, ist, so daß die Konzentrationsänderungen der Atome, Ionen und Elektronen, die durch die fremde Strahlung entstehen, durch einen entsprechenden langsamen Rekombinationsvorgang zwischen Ionen und Elektronen wieder rückgängig gemacht werden können, so wird das äußere Strahlungsfeld keinen Einfluß auf das thermische Gleichgewicht zwischen Atomen, Ionen, Elektronen und der der Temperatur T des Gebietes entsprechenden Strahlung haben. Man muß jedoch sorgfältig beachten, daß diese Wiedervereinigung von Ionen und Elektronen nicht die genaue Umkehrung des Vorganges darstellt, durch den die Atome „photoelektrisch“ ionisiert werden. Die vollständige Umkehrbarkeit des elementaren physikalischen Prozesses läßt sich statistisch nur in einem System verwirklichen, in dem Atome und Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Ein System kalter Atome bei der Temperatur T_A wird zwar Strahlung, die heißen Atomen bei einer Temperatur T_S entspricht, absorbieren, kann aber nicht wieder Strahlung aussenden, die zur Temperatur T_S gehört. Kurz gesagt bin ich der Ansicht, daß die Absorption äußerer Strahlung hoher Temperatur durch die verhältnismäßig kältere Atmosphäre eines Sternes nicht durch Emission dieser Strahlung in dem Gebiet kompensiert wird. Die Kompensation muß von der Quelle kommen, von der diese Strahlung stammt. Die Strahlung hoher Frequenz, die von der Mitte des Sternes nach außen fließt, ändert sich dabei fortwährend in ihrer Zusammensetzung; sie wird im Mittel immer langwelliger, und dies ist gerade der Grund dafür, daß in den Sternen ein Temperaturgradient auftreten kann. Wenn die „photoelektrische“ Absorption der Strahlung in irgend einem Gebiet eines Sternes genau durch die „photoelektrische Emission“ ausgeglichen würde, so würde die Strahlung durch die Sternmasse nach außen ohne eine Änderung fließen, so daß die Strahlungstemperatur eines Sternes die seines Zentrums sein würde. Natürlich ist

[1]) Es läßt sich durch die Rechnung zeigen, daß die Geschwindigkeit der „thermischen Ionisation“ in jedem Gebiet eines Sternes weitaus größer ist als die der „photoelektrischen Ionisation“, die der äußeren Strahlung von den heißeren Gebieten ihre Entstehung verdankt. Ich hoffe, diesen Punkt in einer besonderen Arbeit ausführlicher behandeln zu können.

es sinnlos, sich die Materie als undurchlässig für Strahlung zu denken, mit der sie in thermodynamischem Gleichgewicht steht. Materie kann nur für einen äußeren Strahlungsfluß undurchlässig sein, den sie absorbiert, aber nicht ersetzt. Schließt man sich den hier formulierten Ansichten an, so folgt, daß die Erzeugnng von Energie durch Atomzerfall sehr wesentlich auf die Mitte eines Sternes konzentriert ist.

2. Stellarer Absorptionskoeffizient.

Zunächst sei ein Verzeichnis der wichtigsten in dieser Arbeit benutzten Bezeichnungen und Naturkonstanten gegeben:

Masse eines Wasserstoffatoms . . . . $H = 1{,}66 \cdot 10^{-24}$ g.
Masse eines Elektrons . . . . . $m = 8{,}995 \cdot 10^{-28}$ g.
Ladung eines Elektrons . . . . . $e = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.
Lichtgeschwindigkeit . . . . . $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec.
Boltzmannsche Konstante . . . . . $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/grad.
Plancksche Konstante . . . . . $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg/sec.
Atomgewicht $= A$; Molekulargewicht $= \mu$.
Dichte $= \varrho$; atomarer Absorptionskoeffizient $= \alpha$.
Massenabsorptionskoeffizient $= K$.

$$\eta = \frac{\text{Helligkeit pro Masseneinheit für jeden Teil eines Sternes innerhalb eines gegebenen Radius.}}{\text{Helligkeit pro Masseneinheit für den ganzen Stern.}}$$

In meiner eingangs zitierten Arbeit habe ich gezeigt, daß der vorherrschende optische Absorptionsprozeß für Frequenzen, die jenseits der Grenzfrequenz liegen, photoelektrischen Ursprungs ist, und einen Ausdruck[1]) für den atomaren Koeffizienten der photoelektrischen Absorption für Strahlung der Frequenz ν, größer als ν_0, in der Form

$$\alpha_\nu = \frac{8\pi}{3} n \frac{e^2}{mc} \frac{\nu - \nu_0}{\nu^2} \tag{1}$$

gegeben, wo n die Zahl der Elektronen in dem optischen Niveau eines Elementes bedeutet.

Dieser Ausdruck scheint der Größe sowohl wie dem Verlauf nach mit den optischen Absorptionsdaten[2]) übereinzustimmen, die für kleinere

[1]) l. c. Gleichung (5), S. 27, Teil 10.

[2]) Daten von Minor und Hagen und Rubens nach den Landolt-Börnsteinschen Tabellen (vgl. auch meine Arbeit, l. c.). In Fig. 1 ist der exponentielle Extinktionskoeffizient

$$\frac{\varrho}{AH} \cdot \alpha_\lambda = 2{,}36 \cdot 10^{-12}\, n \left(\frac{\varrho}{AH}\right) \frac{\lambda}{\lambda_0} (\lambda_0 - \lambda)$$

gegen die Wellenlängen aufgetragen. Für Silber ist

$$\frac{\varrho}{AH} = 5{,}87 \cdot 10^{22};\ \lambda_0 = 3250\,\text{Å};\ n = 1$$

und für Kupfer

$$\left(\frac{\varrho}{AH}\right) = 8{,}45 \cdot 10^{22};\ \lambda_0 = 3400\,\text{Å};\ n = 1.$$

Wellenlängen als die Grenzfrequenz für Silber und Kupfer vorliegen (Fig. 1). Für die anderen Elemente liegen zurzeit für die kurzwellige Seite nur sehr wenige optische Daten[1]) vor, die aber gute Übereinstimmung mit der Formel zeigen.

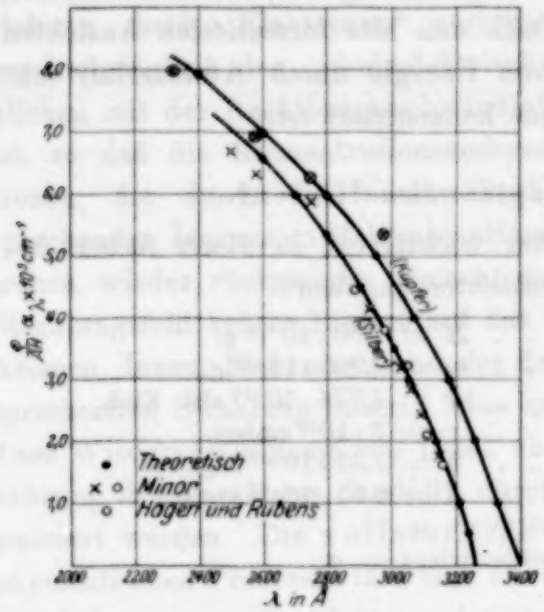


Fig. 1.

Die Beziehung (1) wird auch unabhängig davon durch einige Tatsachen bestätigt, die mit der Elektronenemission verschiedener Elemente unter der Einwirkung monochromatischer Strahlung oder „Hohlraumstrahlung" zusammenhängen.

Die Art, in der bei der Ableitung dieser Formel das Korrespondenzprinzip benutzt wird, mag unbefriedigend erscheinen; aber es zeigt sich, daß das Ergebnis jedenfalls empirisch richtig ist[2]). Man muß sich jedoch klarmachen, daß dieser Ausdruck nur die photoelektrische Absorption eines Atoms durch seine optischen Elektronen darstellt — diese Erscheinung muß wohl von der Absorption im Röntgen-

---

[1]) Wegen der Spärlichkeit der optischen Daten steht dem Verfasser nicht genügend Material über den Einfluß der Valenz auf die photoelektrische Absorption zur Verfügung. Der einzige Fall, der zur Unterstützung meiner Ansicht der Erwähnung wert ist, ist der des Eisens:

$$\frac{\varrho}{AH} = 8{,}46 \cdot 10^{22}; \quad \lambda_0 = 2870\,\text{Å}; \quad n = 2.$$

Der theoretische Wert des exponentiellen Koeffizienten bei $\lambda = 2749$ Å ist $3{,}8 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}^{-1}$, während der beobachtete Wert $3{,}67 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}^{-1}$ beträgt (Meyer). Es steht jedoch zu hoffen, daß ausführlichere und sorgfältige Untersuchungen über optische Absorption in Zukunft die Einführung von n in die Formel für α_λ rechtfertigen werden.

[2]) Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß die zurzeit über die photoelektrische Ionisation von Gasen und Dämpfen vorliegenden Versuche über die Änderung des Ionisationsvermögens mit der Frequenz keine endgültige Aussage erlauben. Die Versuche von F. Palmer (Nature **77**, 582, 1908; Phys. Rev. **32**, 1—22, 1911) über die photoelektrische Ionisation von Luft und Sauerstoff und die von Williams (Proc. Nat. Acad. Sc. **8**, 255—260, 1922) und Lawrence (Phil. Mag. **50**, 345, 1925) über die photoelektrische Ionisation von Kaliumdampf zeigen, daß die Ionisation bei der Frequenz $\nu = \nu_0$ mit Null beginnt und mit abnehmender Wellenlänge zunimmt. Die Lawrenceschen Versuche geben keine quantitativen

gebiet[1]) unterschieden werden, bei der gleichzeitig Fluoreszenzstrahlung ausgesendet wird. Bei den auf den Sternen herrschenden Temperaturen haben die Atome ihre äußeren Elektronen verloren, so daß ihre Röntgenniveaus zu optischen werden. Die Formel (1) kann daher benutzt werden, um die auf der photoelektrischen Strahlungsabsorption beruhende Undurchsichtigkeit einer Sternmasse zu berechnen. Die innere Temperatur einer großen Anzahl Sterne ist von der Größenordnung 10^7 Grad abs., und wenn diese Sterne nicht aus sehr schweren Elementen zusammengesetzt sind, werden nur die K-, L- und M-Niveaus der Atome unionisiert bleiben. In den folgenden Rechnungen wird angenommen, daß ein ionisiertes Atom in den Zuständen K, L_3 und L_2 zweiwertig, im Zustand L_1 vierwertig, in den Zuständen M_3 und M_5 wiederum zweiwertig ist usf.

Zunächst wollen wir uns vorstellen, daß die Sternmasse aus einem einzigen hypothetischen Element besteht und sich auf der Temperatur T_A befindet; alle Atome dieses Elements sind bis zu einem bestimmten Niveau ionisiert, das n Elektronen enthält und das Ionisationspotential Φ hat. Der mittlere atomare Absorptionskoeffizient für Temperaturstrahlung ist für ein solches Element nach der Definition von Eddington

$$\alpha = \frac{\int_{\nu_0}^{\infty} \alpha_\nu \varkappa_\nu \, d\nu}{\int_0^{\infty} \varkappa_\nu \, d\nu}, \tag{2}$$

wo

$$\varkappa_\nu = \frac{h\nu^3}{c^2} \frac{d\nu}{e^{h\nu/kT_S} - 1} \tag{3}$$

Ergebnisse; aber qualitativ stimmen sie mit meinem Ausdruck für α_ν völlig überein. Denn nach ihnen ändert sich das Ionisationsvermögen der Strahlung für die Einheit der Intensität innerhalb des von den Lawrenceschen Versuchen erfaßten Frequenzgebietes nach der Beziehung

$$I_{\text{phot}} = \text{const} \frac{\nu - \nu_0}{\nu^3}$$

mit der Frequenz, wie es mein Ausdruck für die optische Absorption jenseits der Grenzfrequenz verlangt.

[1]) Der Verfasser glaubt, daß der Mechanismus der Röntgenstrahlabsorption kein einfacher photoelektrischer Vorgang ist. Die Ergebnisse der sorgfältigen Versuche von Barkla scheinen zu dem Schlusse zu führen, daß die Emission eines K-Elektrons nicht von der Absorption einer Röntgenstrahlung vom Betrag $h\nu$, sondern $(h\nu + h\nu_K)$ begleitet ist. Eine Theorie der Röntgenstrahlabsorption, aus der nicht diese wichtige experimentelle Tatsache folgt, kann kaum als vollständig betrachtet werden.

und T_S die Temperatur der absorbierten Strahlung bedeuten. Schreiben wir nun $y = \frac{h\nu}{kT_S}$ und $y_0 = \frac{h\nu_0}{kT_S} = \frac{\Phi}{kT_S}$ und setzen unseren Ausdruck für α_ν in (2) ein, so erhalten wir

$$\alpha = \frac{8\pi}{3}\frac{e^2}{mc}\frac{h}{kT_S}n\frac{\int_{y_0}^{\infty}(y-y_0)\frac{dy}{(e^y-1)}}{\int_0^{\infty}\frac{y^3\,dy}{(e^y-1)}}, \tag{4}$$

wo

$$\int_{y_0}^{\infty}(y-y_0)\frac{dy}{(e^y-1)} = \sum_{p=1}^{\infty}e^{-py_0}\left(\frac{y_0}{p^2}+\frac{2}{p^3}\right) \tag{5}$$

und

$$\int_0^{\infty}\frac{y^3\,dy}{(e^y-1)} = \sum_{p=1}^{\infty}\frac{6}{p^4} = \frac{\pi^4}{15}. \tag{6}$$

Unter stellaren Bedingungen ist y_0 groß gegen Eins und daher mit sehr guter Annäherung

$$\alpha = \frac{40}{\pi^3}\frac{e^2}{mc}\frac{h}{kT_S}n\left(2+\frac{\Phi}{kT_S}\right)e^{-\Phi/kT_S}. \tag{7}$$

Nach dem Sahaschen Gesetz der thermischen Ionisation gilt

$$\frac{x}{1-x}\cdot Pe = \frac{(2\pi m)^{3/2}(kT_A)^{5/2}}{h^3}e^{-\Phi/kT_A}, \tag{8}$$

wo Pe der Partialdruck des Elektronengases ist, der praktisch gleich dem Gesamtdruck im Innern eines Sternes gesetzt werden kann und daher gleich $\frac{\varrho}{\mu H}kT_A$ ist. x ist der Bruchteil ionisierter Atome. Ist Φ_d Eddingtons Hauptionisationspotential, das $x = \frac{1}{2}$ entspricht, so ist

$$e^{-\Phi_d/kT_A} = \frac{h^3}{(2\pi m)^{3/2}(kT_A)^{3/2}}\frac{S}{\mu H}. \tag{9}$$

Die Bezeichnungen T_S und T_A sind benutzt, um anzudeuten, daß die absorbierenden Atome sich nicht in thermodynamischem Gleichgewicht mit der absorbierten Strahlung befinden. Damit soll nicht gesagt sein, daß der Unterschied zwischen den Temperaturen T_S und T_A an irgend einer Stelle im Innern des Sternes merklich groß sein muß. Jeder kleine Unterschied zwischen T_S und T_A genügt, um die absorbierte Strahlung

als äußere kenntlich zu machen. Der Unterschied[1]) zwischen T_S und T_A kann jedoch beim Erreichen des Sternrandes deutlich werden.

Im Innern der Sterne sind T_S und T_A ziemlich gleich, und wir können $T_S = T_A = T$ setzen. Wenn man nun die Gleichungen (7) und (9) kombiniert, so findet man, daß die hypothetische Sternmasse mit dem Eddingtonschen Hauptionisationspotential Φ_d einen Massenabsorptionskoeffizienten besitzt, der gleich

$$K = \frac{\alpha_d}{A\,H} = \frac{40}{\pi^3}\,\frac{e^2}{m\,c}\,\frac{h^4}{(2\pi m)^{3/2}}\,\frac{n_d}{2}\,\frac{\varrho}{H^2\,A\,\mu}\,\frac{1}{(kT)^{5/2}}\left(2+\frac{\Phi_d}{kT}\right)$$
$$= 7{,}791\,.\,10^{19}\,\frac{n_d}{2}\,\frac{\varrho}{A\,.\,\mu}\,\frac{1}{T^{5/2}}\left(2+\frac{\Phi_d}{kT}\right) \qquad (10)$$

ist.

Bei den in den Sternen wirklich vorkommenden Temperaturen und Drucken werden sich die absorbierenden Atome jedoch in verschiedenen Ionisationszuständen und wahrscheinlich auch in verschiedenen Anregungszuständen befinden. E. A. Milne[2]) hat gezeigt, wie sich diese Tatsachen berücksichtigen lassen. Da sich aber alle Atome außer einigen wenigen im untersten Quantenzustand befinden werden, wird der Fehler nicht groß sein, wenn man die angeregten Zustände überhaupt vernachlässigt. Von der Gesamtzahl der Atome möge sich der Bruchteil x_r im Zustand Φ_r befinden, wo der Index r die Atomniveaus K, L_3, L_2, L_1, M_6, M_5 usw. andeuten soll. Der Beitrag der im Niveau r befindlichen Atome zum atomaren Absorptionskoeffizienten ist

$$\alpha_r = \frac{40}{\pi^3}\,\frac{e^2}{m\,c}\,\frac{h}{kT}\,n_r\,x_r\left(2+\frac{\Phi_r}{kT}\right)e^{-\Phi_r''/kT}. \qquad (11)$$

Die aufeinander folgenden Bruchteile x_r und x_{r+1} sind durch die Ionisationsformel folgendermaßen verknüpft:

$$\frac{x_r}{x_{r+1}}\,e^{-\Phi_r/kT} = \frac{h^3\,.\,Pe}{(2\pi m)^{3/2}\,(kT)^{5/2}} \qquad (12)$$

und daher

$$\alpha_r = \frac{40}{\pi^3}\,\frac{e^2}{m\,c}\,\frac{h^4}{(2\pi m)^{3/2}}\,\frac{Pe}{(kT)^{7/2}}\,n_r\,x_{r+1}\left(2+\frac{\Phi_r}{kT}\right). \qquad (13)$$

Setzt man in (13) $Pe = \frac{\varrho}{\mu H}\,kT$ und bildet die Summe der Beiträge der

---

[1]) Wir brauchen nur darauf hinzuweisen, daß, obgleich die Erdatmosphäre von Strahlung hoher Temperatur durchsetzt wird, die Bestandteile der Luft sehr niedrige Temperaturen annehmen können.

[2]) E. A. Milne, Monthly Not. **85**, 750, 1925.

Atome in allen Ionisationsstadien, so ergibt sich

$$\alpha = \sum_r \alpha_r = \frac{40}{\pi^3} \frac{e^2}{m c} \frac{h^4}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{\varrho}{\mu H} \frac{f}{(kT)^{5/2}}, \tag{14}$$

wo

$$f = \sum_r n_r x_{r+1} \left(2 + \frac{\Phi_r}{kT}\right)$$

ist. Führt man den Massenabsorptionskoeffizienten ein, so hat man

$$K = \frac{\alpha}{A H} = \frac{40}{\pi^3} \frac{e^2}{m c} \frac{h^4}{(2\pi m)^{3/2}} \frac{\varrho}{A \mu H^2} \frac{f}{(kT)^{5/2}}$$

$$= 7{,}791 \cdot 10^{19} \cdot \frac{\varrho}{\mu H} \frac{f}{T^{5/2}}. \tag{15}$$

Zur Berechnung von f muß man die Verteilung der Atome auf die verschiedenen Ionisationszustände kennen. Wie Milne (l. c.) gezeigt hat, läßt sich das leicht mit Hilfe des Eddingtonschen Hauptpotentials Φ_d folgendermaßen erreichen: Wir haben

$$\left.\begin{aligned} \frac{x_r}{x_{r-1}} &= e^{-(\Phi_{r-1} - \Phi_d)/kT}, \\ \frac{x_{r+1}}{x_r} &= e^{-(\Phi_r - \Phi_d)/kT}, \\ \frac{x_{r+2}}{x_{r+1}} &= e^{-(\Phi_{r+1} - \Phi_d)/kT} \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Ferner ist

$$\sum_r x_r = 1. \tag{17}$$

Wir beginnen mit der Berechnung des Massenabsorptionskoeffizienten im Innern der Capella.

A. Im Zentrum der Capella[1]).

$$\mu = 2{,}2; \qquad \varrho = 0{,}1414; \qquad T = 9{,}56 \cdot 10^6;$$

$$kT = 822 \text{ Volt}; \quad \Phi_d = 6180 \text{ Volt}; \quad \frac{\Phi_d}{kT} = 7{,}505.$$

Für Eisen ($A = 56$) mit $n_d = 2$ gibt die Näherungsformel (10) $K_{Fe} = 3{,}02$. Wir werden später sehen, daß auch die genauere Formel (15) K-Werte derselben Größe für verschiedene Elemente liefert.

[1]) Einige Φ-Werte sind der Milneschen Arbeit (l. c.) entnommen, andere stammen direkt aus der Tabelle von Hartree (Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 474, 1924).

I. Eisen [1]) ($A = 56$):

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{26} &= 9150\\ \Phi_{25} &= 8650\end{aligned}\right\}\ \Phi_K = 8900;\qquad \frac{\Phi_K}{kT} = 10{,}83;$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{24} &= 2010\\ \Phi_{23} &= 1880\end{aligned}\right\}\ \Phi_{L_3} = 1945;\qquad \frac{\Phi_{L_3}}{kT} = 2{,}37;$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{22} &= 1730\\ \Phi_{21} &= 1540\end{aligned}\right\}\ \Phi_{L_2} = 1660;\qquad \frac{\Phi_{L_2}}{kT} = 2{,}02;$$

$$\frac{x_n}{x_K}\ ^{2}) = e^{-3{,}32} = 0{,}036;\qquad \frac{x_K}{x_{L_3}} = e^{5{,}14} = 172;$$

und daraus

$$x_n = 0{,}005;\quad x_K = 0{,}962;\quad x_{L_3} = 0{,}033;$$

$$\begin{aligned} f_{\mathrm{Fe}} &= 2\,(2\,.\,0{,}005 + 2\,.\,0{,}962 + 2\,.\,0{,}033)\\ &\quad + (2\,.\,0{,}005\,.\,10{,}83 + 2\,.\,0{,}962\,.\,2{,}37 + 2\,.\,0{,}033\,.\,2{,}02)\\ &= 8.82; \end{aligned}$$

$$K_{\mathrm{Fe}} = \mathbf{2{,}8}.$$

II. Titan ($A = 48$):

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{22} &= 6550\\ \Phi_{21} &= 6130\end{aligned}\right\}\ \Phi_K = 6340;\qquad \frac{\Phi_K}{kT} = 7{,}71;$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{20} &= 1410\\ \Phi_{19} &= 1370\end{aligned}\right\}\ \Phi_{L_3} = 1390;\qquad \frac{\Phi_{L_3}}{kT} = 1{,}69;$$

$$\frac{x_n}{x_K} = e^{-0{,}20} = 0{,}819;\qquad \frac{x_K}{x_{L_3}} = e^{+5{,}82} = 339;$$

$$x_n = 0{,}454;\quad x_K = 0{,}544;\quad x_{L_3} = 0{,}002;$$

$$f_{\mathrm{Ti}} = 12{,}84;\quad K_{\mathrm{Ti}} = \mathbf{4{,}8}.$$

III. Calcium ($A = 40$):

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{20} &= 5420\\ \Phi_{19} &= 5030\end{aligned}\right\}\ \Phi_K = 5225;\qquad \frac{\Phi_K}{kT} = 6{,}356;$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{18} &= 1140\\ \Phi_{17} &= 1020\end{aligned}\right\}\ \Phi_{L_3} = 1080;\qquad \frac{\Phi_{L_3}}{kT} = 1{,}314;$$

$$\frac{x_n}{x_K} = e^{-1{,}149} = 0{,}316;\qquad \frac{x_K}{x_{L_3}} = e^{6{,}191} = 490;$$

$$x_n = 0{,}241;\quad x_K = 0{,}758;\quad x_{L_3} = 0{,}001;$$

$$f_{\mathrm{Ca}} = 9{,}05;\quad K_{\mathrm{Ca}} = \mathbf{4{,}0}.$$

---

[1]) Werte von Eddington, Monthly Not. **83**, 32, 1922; **84**, 104, 1924.

[2]) x_n bedeutet den Bruchteil vollständig ionisierter Atome (einfache Kerne).

IV. Silber ($A = 108$):

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{45} &= 6980\\ \Phi_{44} &= 6770\end{aligned}\right\}\ \Phi_{L_3} = 6875;\quad \frac{\Phi_{L_3}}{kT} = 8{,}36;$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{43} &= 6500\\ \Phi_{42} &= 6200\end{aligned}\right\}\ \Phi_{L_2} = 6350;\quad \frac{\Phi_{L_2}}{kT} = 7{,}73;$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{41} &= 6000\\ \Phi_{40} &= 5700\\ \Phi_{39} &= 5500\\ \Phi_{38} &= 5300\end{aligned}\right\}\ \Phi_{L_1} = 5625;\quad \frac{\Phi_{L_1}}{kT} = 6{,}84;$$

$$\left.\begin{aligned}\Phi_{37} &= 2300\\ \Phi_{36} &= 2160\end{aligned}\right\}\ \Phi_{M_6} = 2230;\quad \frac{\Phi_{M_6}}{kT} = 2{,}71;$$

$$\frac{x_K}{x_{L_3}} = e^{-0{,}86} = 0{,}423;\quad \frac{x_{L_3}}{x_{L_2}} = e^{-0{,}23} = 0{,}794;$$

$$\frac{x_{L_2}}{x_{L_1}} = e^{0{,}66} = 1{,}95;$$

daraus

$$x_K = 0{,}092;\ x_{L_3} = 0{,}198;\ x_{L_2} = 0{,}469;\ x_{L_1} = 0{,}241;$$

$$\begin{aligned} f_{Ag} = {} & 2\,(0{,}092\,.\,2 + 0{,}198\,.\,2 + 0{,}469\,.\,4 + 0{,}241\,.\,2)\\ & + (2\,.\,0{,}092\,.\,8{,}36 + 2\,.\,0{,}198\,.\,7{,}73\\ & + 4\,.\,0{,}469\,.\,6{,}84 + 2\,.\,0{,}241\,.\,2{,}71) = 23{,}68; \end{aligned}$$

$$K_{Ag} = \mathbf{4{,}1.}$$

Also ist für die Elemente, die zur Massenabsorption durch ihr K-, L_3-, L_2-, L_1-, M_6- usw. -Niveau beitragen, der Wert von K im Zentrum der Capella ungefähr 4,0.

Wir wollen jetzt die Absorptionsfähigkeit der bloßen Kerne[1]) der leichten Elemente wie He, Li, Be, B, C usw. betrachten. Wenn die Elektronen in den Röntgenniveaus als optische auftreten können, so liegt kein Grund vor, warum sich die Kernelektronen nicht ebenso verhalten sollten. Wir wollen annehmen, daß für He-Kerne $n = 2$, für Li $n = 3$, für Be $n = 4$ usf. ist, und daß die zur Zerlegung des Kernes in Protonen und

[1]) Die Temperaturen im Innersten mancher Sterne (Capella, Sonne usw.) sind von der Größenordnung 10^7 Grad abs., und man kann durch Anwendung der Saha schen Gleichung für die thermische Ionisation leicht einsehen, daß die Elemente bis zur Atomnummer 20 bis zum K-Niveau ionisiert sind; und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Bindungsenergien der Elektronen in den „bloßen Kernen" dieser leichten Elemente unter den Druck- und Temperaturbedingungen im Innern eines Sternes viel kleiner sein können, als wir sie bei unseren terrestrischen Atomen gewohnt sind.

Elektronen notwendige Arbeit dem Eddingtonschen Hauptpotential Φ_d entspricht. Dann haben wir nach Formel (10) für

I. Helium ($n = 2$, $A = 4$):

$$K_{\mathrm{He}} = 3{,}02 \cdot \frac{2}{2} \cdot \frac{56}{4} = \mathbf{42{,}28.}$$

II. Lithium ($n = 3$, $A = 6{,}94$):

$$K_{\mathrm{Li}} = 3{,}02 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{56}{6{,}96} = \mathbf{36{,}8.}$$

III. Beryllium ($n = 4$, $A = 9{,}1$):

$$K_{\mathrm{Be}} = 3{,}02 \cdot \frac{4}{2} \cdot \frac{56}{9{,}1} = \mathbf{37{,}2.}$$

IV. Bor ($n = 5$, $A = 11$):

$$K_{\mathrm{B}} = 3{,}02 \cdot \frac{5}{2} \cdot \frac{55}{11} = \mathbf{40{,}8.}$$

V. Kohlenstoff ($n = 6$, $A = 12$):

$$K_{\mathrm{C}} = 3{,}02 \cdot \frac{6}{2} \cdot \frac{56}{12} = \mathbf{42{,}28.}$$

VI. Stickstoff ($n = 7$, $A = 14$):

$$K_{\mathrm{N}} = 3{,}02 \cdot \frac{7}{2} \cdot \frac{56}{14} = \mathbf{42{,}28.}$$

VII. Sauerstoff ($n = 8$, $A = 16$):

$$K_{\mathrm{O}} = 3{,}02 \cdot \frac{8}{2} \cdot \frac{56}{16} = \mathbf{42{,}28.}$$

Also ist der Massenabsorptionskoeffizient, der von den Kernelektronen herrührt, ungefähr 40 im Innern der Capella. Dabei stellen wir uns aber nicht vor, daß die Bindungsenergie der Kernelektronen für alle Elemente gleich ist; es genügt für unsere Zwecke, wenn die Kerne irgend eines dieser Elemente zufällig Elektronen besitzen, die mit dem Eddingtonschen Hauptpotential Φ_d gebunden sind, und daß diese den wesentlichen Bestandteil der Sternmasse im Innersten der Capella ausmachen.

Es ist interessant, diese oben für das Zentrum der Capella angegebenen Werte mit denen zu vergleichen, die sich aus der Formel von Eddington und Milne für die photoelektrische Absorption berechnen. Vernachlässigt man den von Milne eingeführten ungewissen Kramerschen Faktor, so gibt die Kramersche Theorie

$$K = \frac{80}{\pi^2 \sqrt{3}} \frac{e^6 h^2}{c\,(2\pi m)^{3/2}} \frac{Z^2}{A} \frac{\varrho}{\mu H^2} \frac{f}{(kT)^{7/2}} \qquad (18)$$

mit
$$f = 1 + \sum_r x_{r+1} \frac{\Phi_r}{kT};$$
$$f_{Fe} = 3{,}85;\ f_{Ti} = 6{,}46;\ f_{Ca} = 7{,}1;$$
$$\left.\begin{aligned} K_{Fe} &= 0{,}75 \,.\, 3{,}85 = 2{,}9; \\ K_{Ti} &= 0{,}75 \cdot 6{,}46 \cdot \left(\frac{22}{26}\right)^2 \cdot \frac{56}{48} = 4{,}0; \\ K_{Ca} &= 0{,}75 \cdot 7{,}1 \ \cdot \left(\frac{20}{26}\right)^2 \cdot \frac{56}{40} = 4{,}4. \end{aligned}\right\}$$

Da die Formel (18) sich in gleichem Sinne mit der Ordnungszahl ändert, hilft hier die Annahme von Strahlungsabsorption im Kerne nicht, um größere K-Werte zu erreichen.

Wir wollen jetzt dazu übergehen, ungefähre Werte für K in der Mitte der Sonne und auch für ihre Photosphäre zu schätzen.

B. Im Innern der Sonne.

$$T = 3{,}3 \,.\, 10^7; \quad \varrho = 36; \quad \mu = 3{,}2; \quad kT = 2837 \text{ Volt};$$
$$\Phi_d = 11\,960 \text{ Volt}; \quad \frac{\Phi_d}{kT} = 4{,}22.$$

Die K-Ionisationspotentiale von Zink, Germanium und Gallium liegen sehr dicht bei Φ_d. Nehmen wir z. B. Germanium mit $n_d = 2$ und $A = 72{,}5$, so ergibt die Nährungsformel (10) $K_{Ger} = 12{,}0$. Für Erbium und Ytterbium liegt das L-Ionisationspotential dicht bei Φ_d. Nimmt man daher $n_d = 8$ und $A = 173{,}5$ für Ytterbium, so ist $K_{Yb} = 20{,}1$. Könnte man die genauere Formel zur Berechnung benutzen, so würden die K-Werte etwas größer werden, wie sich aus der für das Innere der Capella ausgeführten Rechnung ergibt. Aber hinsichtlich der Größenordnung muß der Wert von K im Innern der Sonne für die schweren Elemente nahe bei 20,0 liegen.

Dagegen ist für die Absorption im Kern $K_{He} = 217{,}2$ und $K_C = 217{,}5$, und für die Kerne anderer Elemente sehr nahe diesem Werte.

Nach der Formel von Eddington und Milne ist der Wert von
$$K_{Ger} = 0{,}75 \cdot \left(\frac{9{,}56}{33}\right)^{7/2} \cdot \frac{36}{0{,}1414} \cdot \frac{2{,}2}{3{,}2} \cdot \left(\frac{32}{26}\right)^2 \cdot \frac{56}{72{,}5} \cdot 5{,}22 = 34.$$

C. In der Photosphäre der Sonne.

$$T = 6000; \qquad Pe = 10^{-4} \text{ Atm.} = 10^2 \text{ dyn cm}^{-2};$$
$$kT = 0{,}516 \text{ Volt}.$$

I. Nehmen wir Calcium ($A = 40$; $\Phi = 6{,}08$; $n = 2$) als typischen Bestandteil der Photosphäre; wir sehen leicht, daß fast alle Atome dieses Elements einmal ionisiert sind. Daher ist 27,56 ein angenähert richtiger Wert für f und unter Benutzung der Formel

$$K = \frac{40}{\pi^3}\,\frac{e^2}{mc}\,\frac{h^4}{(2\pi m)^{3/2}}\,\frac{Pe}{AH}\,\frac{1}{(kT)^{7/2}}f$$

$$= 9{,}436 \cdot 10^{11} \cdot \frac{Pef}{AT^{7/2}}$$

wird $K_{Ca} = \mathbf{3{,}9}$.

II. Zink ($A = 65{,}4$; $\Phi = 9{,}35$; $n = 2$; $Pe = 10^2\,\mathrm{dyn\,cm^{-2}}$):

$$f_{Zn} = 2 \,.\, 0{,}137\,(2 + 18{,}2) = 5{,}5:$$

$$K_{Zn} = \mathbf{0{,}5}.$$

Der Massenabsorptionskoeffizient für die Photosphäre der Sonne ist also nach unserer Formel von der Größenordnung 2, während Milnes direkte Berechnung[1]) aus seiner Formel den Wert $7{,}8 \,.\, 10^3$ für eine Photosphäre aus Calcium unter den gleichen Temperatur- und Druckbedingungen ergab.

3. Diskussion.

Zum besseren Vergleich sind in Tabelle 1 die auf den letzten Seiten nach der Formel von Eddington und Milne einerseits und der des Verfassers andererseits berechneten Massenabsorptionskoeffizienten gegeben.

Tabelle 1.

Sterngebiet	Eddington und Milne	Roy	Astronomisch
1. Zentrum der Capella	3,8	4,0 (Röntgen-Niveaus) 42,0 (Kern-Niveau)	47,5
2. Zentrum der Sonne	34,0	20,0 (Röntgen-Niveaus) 217,0 (Kern-Niveau)	180 (Schätzung von Eddington)
3. Photosphäre der Sonne	$7{,}8 \,.\, 10^3$	2,0	—

Es ist wichtig, den wesentlichen Unterschied zwischen den beiden Formeln hervorzuheben:

$$\text{a)}\ \mu K \sim \frac{Z^2}{A}\,\varrho\,\frac{f_T}{T^{7/2}}\ \text{(Eddington und Milne)};$$

$$\text{b)}\ \mu K \sim \frac{1}{A}\,\varrho\,\frac{f_T}{T^{5/2}}\ \text{(Roy)}.$$

[1]) E. A. Milne, Monthly Not. **85**, 773, 1925.

Ist nun $\varrho \sim T^3$, wie es die Theorie des Strahlungsgleichgewichtes fordert so ist

$$\text{a)}\quad \mu K \sim \frac{Z^2}{A} f_T T^{1/2}$$

nach der Formel von Eddington und Milne und

$$\text{b)}\quad \mu K \sim \frac{1}{A} f_T T^{-1/2}$$

nach meiner.

Für die Absorption durch die Elektronen in den Röntgenniveaus für die Zentren von Sonne und Capella geben die beiden Formeln zufällig sehr dicht beieinander liegende Werte. Aber der wahre Unterschied zwischen den beiden wird klar, wenn man sie auf die Photosphären der Sterne anwendet. So ist nach Milne die Photosphäre der Sonne mindestens 10^3 mal undurchsichtiger als bei mir. Er hat sogar gezeigt (l. c.), daß die Theorie des Strahlungsgleichgewichtes eine noch größere Absorption in der Sonnenphotosphäre verlangt. Es wird mir aber schwer, den Verlauf der Absorption durch die Sonnenmaterie, wie ihn die Milneschen Rechnungen ergeben, als richtig anzuerkennen: Der Massenabsorptionskoeffizient beginnt in der Chromosphäre mit dem Werte 0, steigt plötzlich zu dem erstaunlich hohen Werte 10^4 in der Photosphäre an, um dann allmählich bis zu einem Werte von etwa 30 im Zentrum der Sonne abzusinken. Er meint, daß die hohe Undurchsichtigkeit der Photosphäre „von der leichten Ablösbarkeit der Serienelektronen der Atome" herrührt. Das Wort „Undurchsichtigkeit" einer Substanz hat so lange keine bestimmte Bedeutung, als nicht die Zusammensetzung der Strahlung angegeben ist, für die die Substanz undurchsichtig sein soll. Wenn wir von stellarer Absorption sprechen, meinen wir die Undurchsichtigkeit für eine Strahlung von einer mittleren Zusammensetzung, die durch die Temperatur der Strahlung gegeben ist. Die „photoelektrische Undurchlässigkeit" der Sternmasse ist nicht durch die „leichte Ablösbarkeit der Serienelektronen" bestimmt, sondern durch das Verhältnis der „Ablösbarkeit der Elektronen" zur Temperatur oder mittleren Zusammensetzung der Strahlung. Die Berechtigung meines Einwandes ergibt sich auch daraus, daß, während die beiden Formeln für das Innere der Sonne vergleichbare K-Werte ergeben, sich die Werte für die Photosphäre wie 1 zu 4000 verhalten. Dies liegt nicht an der leichten „Ablösbarkeit der Serienelektronen", sondern an dem wesentlichen Unterschied der Formeln bezüglich der Änderung des Massenabsorptionskoeffizienten mit der Temperatur. Man ist berechtigt, zu erwarten, daß eine Säule aus Calciumdampf bei einem Druck von 10^{-4} Atm. für ultra-

violettes Licht oder weiche Röntgenstrahlen bei einer Temperatur von 6000^0 abs. undurchsichtiger ist als bei einer tiefen Temperatur. Die Frage ist, ob die Undurchsichtigkeit so groß werden kann, wie Milne sie annimmt. Die Antwort auf diese Frage ließe sich wahrscheinlich durch einen Laboratoriumsversuch erbringen. Eine Säule aus Caesiumdampf bei einem Druck von 10^{-4} Atm. und etwa 2500^0 abs. würde eine gute Annäherung an die von Milne vorausgesetzten photosphärischen Bedingungen darstellen. Mißt man die Absorption der Strahlung eines Kohlebogens durch Caesium unter diesen Bedingungen, so könnte man zwischen den verschiedenen in letzter Zeit aufgestellten Theorien der Astrophysik entscheiden.

Auf Grund seiner Theorie des Strahlungsgleichgewichtes hat Eddington für das Zentrum von Capella für das Produkt ηK den Wert 118,6 aus den astronomischen Bestimmungen der Masse, der Helligkeit und der Strahlungstemperatur des Sternes berechnet, und wenn er für η den Wert 2,5 wählt, so findet er das „astronomische" $K_{\text{Capella}} = 47{,}5$. Eddington (l. c.) hat eine Anzahl physikalischer Theorien der Absorption diskutiert und findet, daß alle, bis auf seine Theorie des „Kernfanges", viel kleinere Werte für K_{Capella} liefern als die astronomische Schätzung. Milne (l. c.) hat jedoch gezeigt, daß die Theorie des „Kernfanges" K-Werte liefert die drei- bis achtmal größer sind als 47,5. Milne und Eddington sind sich darin einig, daß die photoelektrische Absorption in den Sternen die vorherrschende ist. Meine Formel hat den Vorzug vor der von Eddington und Milne, daß sie sich mit dem reziproken Atomgewicht ändert. Sie ist daher imstande, einen Wert für K_{Capella} zu liefern, der nahe bei 47,5 liegt, wenn man zugesteht, daß die Kernelektronen der leichteren Elemente wie He ($A = 4$), C ($A = 12$) usw. als optische Elektronen fungieren können. Wenn die Elektronen aus den Röntgenniveaus als optische auftreten können, so liegt kein Grund vor, warum die Elektronen der bloßen Kerne es nicht tun sollten.

Lassen wir aber diese Möglichkeit beiseite und wenden uns der anderen Seite der Frage zu, ob nämlich die willkürliche Wahl des Wertes 2,5 für η für den Unterschied zwischen den physikalischen Theorien und der „astronomischen" Berechnung verantwortlich gemacht werden kann. Eddington glaubt, daß ein größerer η-Wert bedingen würde, daß die Energieerzeugung aus dem Atominnern sehr stark auf den innersten Teil der Sterne konzentriert wäre. Hält man die im einleitenden Teile gegebene Ansicht für zulässig, so sollte man nach ihr diese Konzentration der

Energieerzeugung (sei es nun radioaktiver Zerfall oder Verwandlung von Materie in Strahlung) auf die inneren Gebiete eines Sternes erwarten. Ob diese Konzentration einen η-Wert für das Zentrum des Sternes von der Größe 20 bis 25 mit sich bringt, läßt sich nur entscheiden, wenn die schwierige Frage nach der Energieerzeugung aus dem Atominnern in den Sternen gelöst sein wird.

Da η an der äußeren Grenze des Sternes gleich Eins ist und im Innern höhere Werte annimmt, folgt nach meiner Formel, daß das Produkt ηK für einen beliebig gegebenen Stern nicht konstant sein kann, sondern in der Mitte viel größer als am Rande ist. Aber die berechneten K-Werte für die Zentren der Capella und der Sonne scheinen darauf hinzuweisen, daß ηK an homologen Punkten verschiedener Sterne gleich ist.

H. N. Russell[1]) hat durch Analyse der Eddingtonschen Gleichungen für das mechanische und Strahlungsgleichgewicht gezeigt, daß das Gleichgewicht sowohl in Sternen großer wie auch in solchen kleiner Masse polytrop ist, und daß sie sich homolog verhalten. Er setzt

$$\eta \sim T^l; \qquad \frac{\varrho}{\mu} \sim \varrho^{1+\psi} \quad \text{und} \quad \frac{\mu K}{\varrho} \sim \frac{1}{T^{3+n}}$$

(wo l, n, und ψ Konstante sind) und erhält die folgenden Beziehungen zwischen der Masse M, der Helligkeit L und der effektiven Temperatur Te der Sterne:

$$1.\ \lg L = \left(\frac{3+n-2\psi}{2+n-3\psi}\right)\lg M + \left(\frac{4n-12\psi}{2+n-3\psi}\right)\lg Te + \text{const}$$

für Sterne großer Masse und

$$2.\ \lg L = \left|\frac{2(5+n)-2\psi(8+n)}{(2+n)-3\psi(8+n)}\right|\lg M + \frac{4n-12\psi(n+8)}{(2+n)-3\psi(n+8)}\lg Te + \text{const}$$

für Sterne kleiner Masse.

Nach J. H. Jeans[2]) liegt ψ zwischen 0,01 und 0,04, und es gilt nach unserer Formel

$$K \sim \frac{\varrho}{\mu}\,\frac{f_T}{T^{5/2}},$$

[1]) H. N. Russell, Monthly Not. **85**, 935, 1925.
[2]) J. H. Jeans, Monthly Not. **85**, 399, 1925.

und da f_T sich nur unmerklich mit der Temperatur ändert, folgt, daß $n = -\frac{1}{2}$ ist. Also gilt:

1. $\dfrac{\partial \lg L}{\partial \lg Te} = \dfrac{4n - 12\psi}{2 + n - 3\psi}$ < 0 für Sterne großer Masse,

2. $\dfrac{\partial \lg L}{\partial \lg Te} = \dfrac{4n - 12(n+8)\psi}{2 + n - 3(n+8)\psi}$ < 0 für Sterne kleiner Masse.

Nun hat Eddington[1]) gezeigt, daß ein Stern konstanter Masse dann und nur dann seinen Radius automatisch und stabil so verändern kann, daß seine Helligkeit jeden vorgegebenen Wert annehmen kann, wenn $\dfrac{\partial L}{\partial T}$ negativ ist. Das Gleichgewicht in den Sternen, Riesen sowohl wie Zwergen, ist daher nicht nur polytrop, sondern nach den Eddingtonschen Gleichungen des mechanischen und Strahlungsgleichgewichtes auch stabil.

4. Zusammenfassung.

1. Für den stellaren Massenabsorptionskoeffizienten wird ein Ausdruck der Form

$$K = \frac{40}{\pi^3}\,\frac{e^2}{mc}\,\frac{h^4}{(2\pi m)^{3/2}}\,\frac{\varrho}{A\mu H^2}\,\frac{f_T}{(kT)^{5/2}}$$

gegeben.

2. Diese Formel liefert Werte der Massenabsorption, die mit den nach der Formel von Eddington und Milne für die Zentren der Sonne und der Capella berechneten vergleichbar sind, dagegen die Photosphäre der Sonne 4000 mal durchsichtiger machen als diese.

3. Sie kann für das Zentrum der Capella einen Wert für K liefern, der dem von Eddington berechneten astronomischen Wert 47,5 nahe liegt, wenn man annimmt, daß die Kernelektronen der leichten Elemente wie He, Li, Be, B, C usw. als optische Elektronen auftreten können, wenn die äußeren Elektronen alle entfernt sind.

4. Nach dieser Formel wächst das Produkt ηK bei Annäherung an das Zentrum eines gegebenen Sternes, ist aber wahrscheinlich für homologe Punkte verschiedener Sterne konstant.

5. Das Gleichgewicht ist sowohl in Riesen- wie in Zwergsternen stabil.

Zum Schluß möchte ich meinem Gefühl der Dankbarkeit gegen Herrn Professor O. W. Richardson Ausdruck verleihen wegen seines dauernden Interesses an den Fortschritten dieser Arbeit und der mir von ihm zuteil gewordenen Ermutigung in ihrem Verlauf. Gleichzeitig danke ich Herrn Dr. J. H. Jeans für die Freundlichkeit, mit der er das Manuskript durchgesehen hat.

[1]) A. S. Eddington, Monthly Not. **85**, 405, 1925.

Elektronengeschwindigkeiten beim Comptoneffekt.

Von **P. Lukirsky** in Leningrad.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1927.)

In der vorliegenden Untersuchung wurde experimentell die Geschwindigkeit der Comptonelektronen bei Bestrahlung von Graphit mit nahezu monochromatischen Röntgenstrahlen im Spektralbereich von 3 bis 6 Å bestimmt. Die Anzahl und die Geschwindigkeiten der Comptonelektronen wurden in drei verschiedenen Richtungen, welche die Winkel 0^0, 15^0 und 40^0 mit dem einfallenden Strahl bilden, untersucht. Die Asymmetrie des Comptoneffekts (die Richtung der Elektronen bildet mit der Richtung des einfallenden Strahles einen Winkel von höchstens 90^0) erlaubt es, die Comptonelektronen von den Photoelektronen getrennt zu beobachten und deren Geschwindigkeiten zu messen. Die Abhängigkeit der Elektronengeschwindigkeit von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und von der Richtung der ausgelösten Elektronen ist die nämliche, wie es die Debye-Comptonsche Theorie verlangt. Die beobachteten Geschwindigkeiten stimmen zahlenmäßig gut mit den berechneten überein, wenn man die Kontaktarbeiten, welche die Elektronen zu leisten haben, berücksichtigt. Dies zeigt, daß in solchem Falle die freien oder nahezu freien Elektronen, welche die Leitfähigkeit des Graphits bedingen, den Comptoneffekt hervorbringen. Die Anzahl der Comptonelektronen beträgt unter diesen Versuchsbedingungen rund 10 Proz. der der Photoelektronen.

Beim Auftreffen der Lichtquanten auf die Elektronen eines beliebigen Körpers werden folgende Erscheinungen beobachtet. Wenn die Elektronen gebunden sind, so wird die gesamte Energie des Lichtquants absorbiert; auf Kosten dieser Energie wird das Elektron entweder auf eine höhere Energiestufe gehoben (monochromatische Absorption der optischen Wellenlängen), oder, wenn die Energie des Lichtquants dazu ausreicht, vollständig dem Atom entrissen. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Elektron das Atom verläßt, ist durch die Energie des Lichtquants und die Arbeit, welche das Elektron dabei zu leisten hat, bedingt. Diese letzte Erscheinung, allgemein als photoelektrischer Effekt bekannt, wird von einer kontinuierlichen Absorption begleitet und wird, wie im Röntgen-, so auch im optischen Spektralgebiet beobachtet. Zu dieser Klasse der Erscheinungen gehört auch der gewöhnliche Photoeffekt, bei welchem auf Kosten der gesamten Energie des Lichtquants diejenigen offenbar sehr schwach gebundenen Elektronen der Metalle, welche deren Leitfähigkeit bedingen, dem Metall entrissen werden. Die Wahrscheinlichkeit solcher, von voller Absorption des Lichtquants begleiteter Prozesse wird um so geringer, je größer die Energie des auftreffenden Lichtquants im Vergleich mit der Ablösearbeit des Elektrons vom Atom ist. Eine

solche Änderung der Wahrscheinlichkeit ist z. B. aus der Abnahme der kontinuierlichen Absorption mit der Frequenz der Strahlung zu ersehen.

Ist dagegen die Energie des Lichtquants sehr groß gegenüber der Bindung des Elektrons, so daß letzteres als frei betrachtet werden darf, so tritt der Comptoneffekt in Erscheinung: nicht die gesamte Energie des Lichtquants wird auf das Elektron übertragen; ein großer Teil der Energie tritt in Gestalt eines zerstreuten Quants auf. Die Frequenz der zerstreuten Strahlung ist kleiner, als die der auffallenden. Die Energie des Elektrons ist gleich der Differenz der Energie des auftreffenden und der des zerstreuten Lichtquants. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses wächst, im Gegensatz zum Photoeffekt, bei Vergrößerung der Energie des Lichtquants.

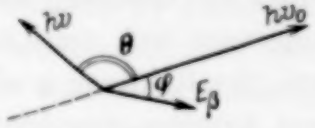


Fig. 1.

Bei Anwendung der Sätze der Erhaltung der Energie und der Erhaltung der Bewegungsgröße auf diese Erscheinung haben Debye und Compton folgende Ausdrücke für die Energie des zerstreuten Quants $h\nu$ und die Energie des Elektrons E_β gewonnen (siehe Fig. 1):

$$h\nu = \frac{h\nu_0}{1 + \frac{2}{x}\sin^2\frac{\theta}{2}}, \tag{1}$$

$$E_\beta = \frac{h\nu_0 \frac{2}{x}\sin^2\frac{\theta}{2}}{1 + \frac{2}{x}\sin^2\frac{\theta}{2}}. \tag{2}$$

Hier wird vorausgesetzt, daß das Elektron frei ist. $h\nu_0$ bedeutet die Energie des auffallenden Lichtquants, θ den Winkel zwischen der Richtung des zerstreuten Quants und der des auffallenden; x hat folgende Bedeutung:

$$x = \frac{mc^2}{h\nu_0},$$

wo m Elektronenmasse, c Lichtgeschwindigkeit bedeuten.

Entsprechend der Abhängigkeit der Energie $h\nu$ von θ sind auch die Energie E_β und Richtung φ des Elektrons von θ abhängig. Für den Winkel φ, welcher die Richtung des Elektrons bestimmt, gilt

$$\operatorname{tg}\varphi = -\frac{x}{1+x}\cdot\frac{1}{\operatorname{tg}\frac{\theta}{2}}. \tag{3}$$

Die Gesamtzahl der in einer bestimmten Richtung θ zerstreuten Quanten wird durch die Wahrscheinlichkeit der Zerstreuung in dieser Richtung bestimmt und kann ohne spezielle Annahmen nicht berechnet werden.

Der Untersuchung der beiden Seiten des Comptoneffekts, der Zerstreuung von Quanten $h\nu$ mit geringerer Frequenz, als der der einfallenden Quanten, und deren Abhängigkeit von der Streurichtung θ einerseits und der Auslösung von Elektronen mit einer gleichfalls von der Richtung φ abhängigen Energie E_β andererseits, ist eine Reihe von Arbeiten gewidmet.

A. Compton[1]), W. Duane[2]), M. de Broglie[3]) und H. Kallmann und H. Mark[4]) haben die Zerstreuung von monochromatischen Röntgenstrahlen (große Quanten) an Paraffin, Graphit und anderen Stoffen, welche aus leichten Atomen (d. h. Atomen mit sehr schwach gebundenen Elektronen) zusammengesetzt sind, beobachtet. Sie haben zwei Linien, die eine von der Frequenz der einfallenden Strahlung, als andere die zu größeren Wellenlängen hin verschobene Linie gefunden und gezeigt, daß die Wellenlänge der verschobenen Linie von der Streurichtung θ abhängt. Die Größe der Frequenzänderung und deren Abhängigkeit von θ haben die Formel (1) glänzend bestätigt. Das Vorhandensein einer unverschobenen Linie war zu erwarten, da wir aus der Erfahrung wissen, daß außer zwei besprochenen Einwirkungen der Lichtenergie auf die Körper es eine sogenannte „klassische" Zerstreuung der Lichtenergie mit Erhaltung der Frequenz und Überlagerung der Schwingungsphase, wie in dem Gebiete der optischen (Dispersion, Reflexion usw.), so auch im Gebiete der Röntgenstrahlen (Interferenz an Kristallen, Brechung der Röntgenstrahlen usf.) gibt.

Bei der Betrachtung der Frage nach den Elektronen, die beim Comptoneffekt losgelöst werden, muß zunächst auf die Asymmetrie dieser Erscheinung hingewiesen werden. In der Tat: aus (1), (2) und (3) ist leicht zu ersehen, daß sowohl die Lichtquanten $h\nu$ in allen Richtungen zerstreut werden und die Elektronen immer eine Beschleunigung nach vorn erfahren (φ ändert sich nur von 0 bis 90°). Wird ein Körper mit Röntgenstrahlen bestrahlt, so werden wir es im allgemeinen mit zwei Arten von Elektronen zu tun haben. Das sind erstens Photoelektronen,

---

[1]) A. Compton, Phys. Rev. 1921—1925.
[2]) W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. 1923—1925.
[3]) M. de Broglie, C. R. **179**, 11, 1924.
[4]) H. Kallmann und H. Mark, Naturw. **13**, 297, 1925.

welche, wie die Wilsonschen Photographien zeigen, wie nach vorn, so auch zurück, hauptsächlich senkrecht zur Strahlrichtung hinausfliegen, und zweitens die „Rückstoßelektronen" des Comptoneffekts, welche nur nach vorn fliegen (0 bis 90°). Eine Reihe von Untersuchungen hat gezeigt, daß die Gesamtzahl der nach vorn fliegenden Elektronen größer ist. Vor nicht langer Zeit wurde dies von Wilson bestätigt, welcher bei Bestrahlung mit monochromatischen Röntgenstrahlen in seiner bekannten Anordnung außer langen Bahnen (Photoelektronen) auch sehr kurze Bahnen aufgefunden hat. Letztere haben stets die Anfangsrichtung nach vorn (φ zwischen 0 und 90°) und sind durch die Comptonelektronen bedingt. A. Compton[1]) hat die Elektronenbahnen, nach der Wilsonschen Methode bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen verschiedener Härte zwischen 21 und 100 kV eingehend untersucht. Die aus der Länge der Bahnen nach der Whiddingtonschen Formel berechneten Geschwindigkeiten der Rückstoßelektronen stimmen sehr gut mit den von der Theorie des Comptoneffekts gemäß Gleichung (2) und (3) verlangten Geschwindigkeiten überein. Comptonelektronen, welche bei Bestrahlung mit γ-Strahlen des Radiums auftreten, hat nach der Wilsonschen Methode D. W. Skobeltzyn[2]) beobachtet. Der Vorteil der Bestrahlung mit γ-Strahlen gegenüber der Bestrahlung mit Röntgenstrahlen besteht darin, daß die Rückstoßelektronen im ersten Falle größere Geschwindigkeiten erhalten und die Bahnen weniger von einer Geraden abweichen. Die Geschwindigkeiten der Elektronen wurden durch Ablenkung im Magnetfeld gemessen und entsprechen zweifellos denjenigen der Comptonelektronen für den Bereich der Wellenlängen, zu welchem die γ-Strahlen des Radiums B und C gehören.

Indessen war es von Interesse, eine genauere Messung der Geschwindigkeiten der Comptonelektronen als Funktion der Richtung auszuführen. Für solche Messungen mußte eine geeignete Methode und ein geeigneter Wellenlängenbereich gewählt werden. In der vorliegenden Untersuchung wurden die Messungen nach der Methode des entgegengerichteten elektrischen Feldes ausgeführt, einer Methode, welche bei geringen Intensitäten viel einfacher ist, als die der Ablenkung im Magnetfelde. Es wurde mit weichen Röntgenstrahlen zwischen 6 und 3 Å bestrahlt. Eine solche Wahl wurde aus folgenden Gründen getroffen. Die Energie der Comptonelektronen hängt von der Wellenlänge der auffallenden Strahlung stark ab und ist bei solchen Wellenlängen von

[1]) A. Compton, Phys. Rev. **25**, 306, 1925.
[2]) D. Skobeltzyn, Nature **118**, 553, Oktober 1926.

der Größenordnung einiger zehntel Volt. Dies erleichtert die Beobachtungen sehr; bei großen Geschwindigkeiten tritt demgegenüber bei der Methode des verzögernden elektrischen Feldes eine Reihe experimenteller Schwierigkeiten auf. Die Geschwindigkeiten der Photoelektronen, welche von den betrachteten Röntgenstrahlen dem Körper entrissen werden, haben aber die Größenordnung einiger tausend Volt. Auf diese Weise können bei der Messung der Geschwindigkeiten die Comptonelektronen leicht von den Photoelektronen getrennt werden.

Außerdem war die Wahl der Wellenlängen auch dadurch bedingt, daß die Röntgenröhre in diesem Falle von einer Akkumulatorenbatterie gespeist werden konnte. Das Röhrenregime war auf solche Weise sehr beständig, was für die Messungen der Zahl der entrissenen Elektronen mit dem Elektrometer von großer Wichtigkeit ist. Andererseits sind weiche Röntgenstrahlen zur Untersuchung des Comptoneffektes a priori ungünstig. Die Versuche von A. Compton haben nämlich gezeigt, daß das Verhältnis der Zahl der Rückstoßelektronen zur Zahl der Photoelektronen bei Vergrößerung der Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlen schnell sinkt. So ist dieses Verhältnis bei 0,1 Å gleich 72 und bei 0,7 Å nur noch 0,1. Daher war zu erwarten, daß bei größeren Wellenlängen hauptsächlich Photoelektronen auftreten werden, die Zahl der Comptonelektronen aber sehr klein sein wird. Doch hat A. Compton seine Versuche mit der Wilsonschen Kammer an Luft ausgeführt, d. h. den Comptoneffekt nur an gebundenen Elektronen der Atome des Stickstoffs, Sauerstoffs usw. beobachtet. (Solange die Energie des auffallenden Quants um ein Vielfaches die Bindung der Elektronen mit den Atomen überstieg, waren hauptsächlich Comptonelektronen zu beobachten.) In der vorliegenden Arbeit wurden die Versuche an Graphit ausgeführt, bei welchem außer den schwach gebundenen *L*-Elektronen des Kohlenstoffs noch die nahezu freien Elektronen, welche die Leitfähigkeit des Graphits bedingen, zu erwarten waren. Man durfte hoffen, daß in diesem Falle die in Betracht kommenden verhältnismäßig weichen Röntgenstrahlen an den Leitfähigkeitselektronen hauptsächlich Comptonelektronen, an den mit dem Atom gebundenen *L*-Elektronen hauptsächlich Photoelektronen hervorbringen würden, und daß das Verhältnis der Zahl der Comptonelektronen zu der der Photoelektronen nicht gar zu gering ausfiele. Die Geschwindigkeiten der bei den beiden Prozessen entrissenen Elektronen sind aber von ganz verschiedener Größenordnung.

Versuchsanordnung. Der Hauptteil der Versuchsanordnung ist in Fig. 2 wiedergegeben. *K* ist die Kathode der Röntgenröhre nach

Coolidge, A eine Kupferantikathode. Zwischen K und A wurde die Potentialdifferenz V_1 von einer Akkumulatorenbatterie angelegt. Der Elektronenstrom in der Röntgenröhre J_1 wurde mit einem Präzisions-Milliamperemeter gemessen. Das kontinuierliche Röntgenspektrum von der Kupferantikathode war nach kürzeren Wellenlängen hin begrenzt durch die Wellenlänge λ_0, welche aus der Beziehung $\lambda_0 = \frac{12340}{V_1}$ berechnet werden kann. Zur Beobachtung war aber eine nahezu monochromatische Strahlung erforderlich, sonst hätten die Comptonelektronen alle möglichen Geschwindigkeiten und es könnten sich die Geschwindigkeiten der Photoelektronen, welche von verschiedenen Energieniveaus herausgerissen werden, mit den Geschwindigkeiten der Comptonelektronen überdecken. Eine Begrenzung der Strahlung nach längeren Wellenlängen hin wurde durch Filter aus Aluminiumfolie B, welche an einem Ring befestigt wurden, erreicht. Für eine jede Spannung V_1 wurden die Filter so gewählt, daß bei dem der Spannung V_1 entsprechenden λ_0 10 bis 15 Proz. der auffallenden Strahlung das Filter passierten. Auf diese Weise war es möglich, einen nahezu monochromatischen, nach größeren λ hin an Intensität schnell abnehmenden Spektralbereich zu erhalten. Die Dicke der Aluminiumfolie betrug 3 bis 40 μ. Ein durch den Ring begrenztes, verhältnismäßig enges Strahlenbündel fiel auf die Graphitscheibe G auf und löste von ihr Comptonelektronen und Photoelektronen aus. Zur Ausführung der Messungen der Elektronengeschwindigkeiten war es erforderlich, die Stelle, auf welche die Röntgenstrahlen auftrafen, nach Möglichkeit klein zu gestalten. Die ausgelösten Elektronen stoßen vor ihrem Austritt aus dem Körper mit den Atomen des Körpers zusammen und ändern dabei Richtung und Geschwindigkeit. Dies muß, insbesondere für Comptonelektronen mit ihrer geringen Geschwindigkeit, nach Möglichkeit vermieden werden. Daher wurde die Graphitscheibe so lange geschliffen, bis sie in der Mitte vollständig durchsichtig wurde. Man durfte hoffen, daß in diesem Falle eine beträchtliche Anzahl von Elek-

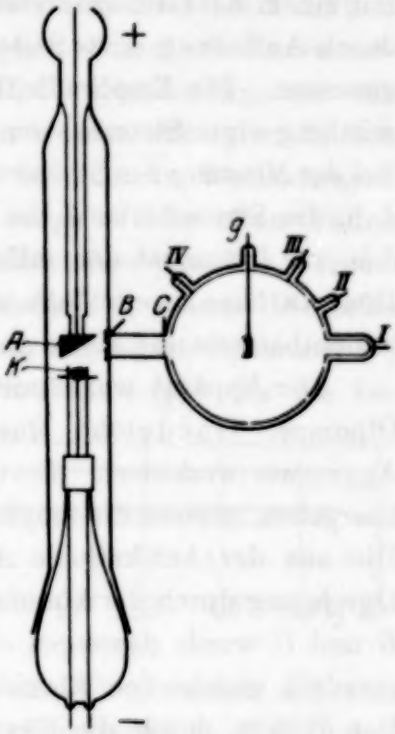


Fig. 2.

tronen, die Größe und Richtung ihrer Geschwindigkeiten beibehalten würden. Versuche, welche von einen Mitarbeiter des Verfassers ausgeführt wurden, haben nämlich gezeigt, daß man sogar bei Geschwindigkeiten der Photoelektronen von etwa 1 bis 2 Volt sehr wenig voneinander verschiedene Geschwindigkeiten der Elektronen erhalten kann, wenn man dünne Schichten bestrahlt. Die Kugel war mit vier Elektroden I, II, III und IV besetzt. Die Elektrode I enthielt, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist, eine Vertiefung in Gestalt eines Faradayschen Zylinders. An die Elektrode G wurde eine Spannung V_3 gelegt, die eine der vier Elektroden mit einem Elektrometer verbunden, die übrigen geerdet. Der Strom wurde durch Aufladung eines Saitenelektrometers mit einem Quarzfaden von 1 μ gemessen. Die Empfindlichkeit betrug 3000 Skalenteile/Volt, was die Ermittlung eines Stromes von der Größenordnung von 10^{-14} A ermöglichte. Bei der Messung des Stromes J_2 wurde immer das Verhältnis J_2/J_1 gebildet, d. h. die Stromstärke J_2 im Verhältnis zum Strom in der Röntgenröhre, d. h. zur Intensität der auffallenden Strahlung gemessen. Das Regime der Röntgenröhre konnte dank der konstanten Potentialdifferenz der Akkumulatorenbatterie und einem guten Vakuum sehr beständig unterhalten werden.

Der Apparat wurde mit Hilfe von drei in Serie geschalteten Pumpen: Ölpumpe, Gaedesche Quecksilberpumpe und eines Langmuirschen Aggregats evakuiert. Bevor wir zu den Ergebnissen der Untersuchung übergehen, müssen die möglichen störenden Erscheinungen verfolgt werden. Die aus der Antikathode A austretenden Röntgenstrahlen werden beim Durchgang durch die Aluminiumfolie Elektronen hervorbringen. Zwischen B und C wurde deswegen eine große Potentialdifferenz angelegt (C war geerdet), welche den Elektronen nicht erlaubte, das Netz C zu erreichen. Der direkte, durch die Graphitscheibe durchgehende Strahl fällt auf die Elektrode I und die dabei ausgelösten Elektronen werden mitgemessen. Zur Vermeidung dieses Einflusses dient die Vertiefung in Gestalt eines Faradayschen Zylinders der Elektrode I. Der Einfluß der am Graphit und an der Elektrode I zerstreuten Röntgenstrahlen darf außer acht gelassen werden, weil die Intensität der zerstreuten Strahlung im Vergleich mit der des direkten Strahles sehr gering ist. Auch werden diese zerstreuten Strahlen von den Elektroden Photoelektronen von großer Geschwindigkeit frei machen. Photoelektronen mit großer Geschwindigkeit sind aber in der benutzten Anordnung sowieso vorhanden und können etwa nur den Photoelektronenstrom ein wenig ändern.

Ergebnisse. Zunächst war es notwendig, festzustellen, wie groß die Gesamtzahl der Comptonelektronen unter den gegebenen Versuchs-

bedingungen ist. Wie schon erwähnt, haben die Comptonelektronen nur Richtungen nach vorn in bezug auf die Richtung des einfallenden Strahles; die Photoelektronen fliegen indessen symmetrisch in bezug auf eine zur Strahlrichtung senkrechte Ebene. Wird also zwischen G und den Elektroden I, II, III, IV ein die Elektronen beschleunigendes Feld geschaffen und einmal die Elektrode IV und das Netz C, ein anderes Mal die Elektroden I, II, III mit dem Elektrometer verbunden, so muß der Gesamtstrom im ersten Falle kleiner sein, als im zweiten. Die Versuche haben dies vollkommen bestätigt. In Fig. 3 ist das Verhältnis i_2/J_1 (i_2 Strom zum Elektrometer, J_1 Strom der Röntgenröhre) als Funktion der angelegten Potentialdifferenz V_2 aufgetragen. Die obere Kurve entspricht dem Strome zu den Elektroden I, II, III gleichzeitig, und die untere dem zu der Elektrode IV. Diese Kurven wurden mit $\lambda_0 = 3{,}08$ Å erhalten. Ähnliche Kurven erhielt man auch bei anderen Wellenlängen. Der Sättigungsstrom war schon ohne Feld erreicht. In allen Fällen findet man mit großer Genauigkeit der Abszissenachse parallele Gerade. Die entsprechenden Zahlenangaben sind in Tabelle 1 gegeben. Die erste Spalte enthält die aus der an die Röntgenröhre angelegten Spannung V_1 berechneten λ_0, die weiteren Spalten die Verhältnisse i_2/J_1 für die betreffenden Elektroden in willkürlichen Einheiten. In der letzten Spalte ist die Zunahme des Stromes nach vorn in Prozenten angegeben. Die Verhältniszahlen sind in der Tabelle für die entsprechenden Elektroden zweimal aufgeführt. Man konnte nämlich erwarten, daß eine Verschiedenheit der Stromstärke nach vorn (Elektroden I, II, III) und zurück (Elektrode IV) durch die unsymmetrische Lage und Form der Graphitscheibe zustande kommt. Die in den Spalten 4 und 5 aufgeführten Zahlen entsprechen einer Drehung der Graphitscheibe um 180°. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist dieser Einfluß gering.

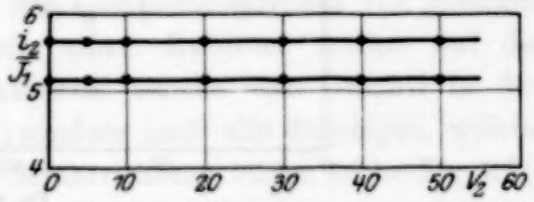


Fig. 3.

Tabelle 1.

λ_0 in A	i_2/J_1 I, II, III	i_2/J_1 IV	i_2/J_1 I, II, III	i_2/J_1 IV	Proz.
3,08	567	512	563	509	10,7
3,53	391	353	393	356	10
4,11	278	257	280	255	9,4
4,94	219	201	218	199	9,2
6,17	142	131	143	129	8,6

Wie man sieht, ist der Strom zu den Elektroden I, II, III stets größer, als der zu der Elektrode IV. Diese Vergrößerung beträgt etwa 10 Proz. und wird mit wachsender Wellenlänge geringer. Sie ist durch die Comptonelektronen bedingt. Wir werden sehen, daß die Messungen der Elektronengeschwindigkeiten diese Schlußweise bestätigen.

Die Messung der Elektronengeschwindigkeiten. Zur Messung der Elektronengeschwindigkeiten wurde die Elektrode G positiv bis zum Potential V_2 aufgeladen; das Potential V_2 wurde schrittweise

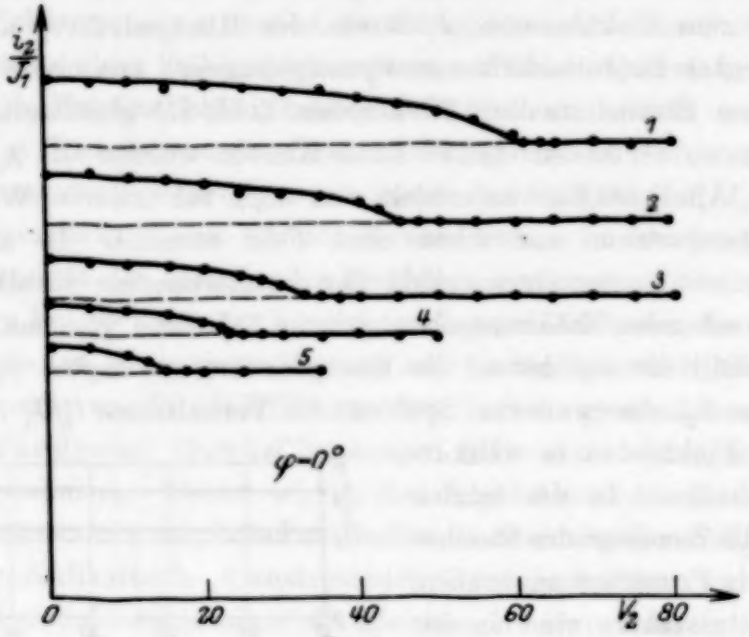


Fig. 4.

verändert. In Fig. 4 ist das Verhältnis J_2/J_1 zu der Elektrode I (die übrigen waren geerdet) als Funktion der angelegten Potentialdifferenz V_2 aufgetragen. Die fünf erhaltenen Kurven entsprechen verschiedenen Wellenlängen der auffallenden Strahlung. Diese Wellenlängen sind in Fig. 4 angegeben. Der Maßstab des Verhältnisses i_2/J_1 (i_2 Elektronenstrom zu der entsprechenden Elektrode, J_1 der Strom der Röntgenröhre) ist willkürlich und für jede Wellenlänge ein anderer. Bei gleichem Maßstabe wäre es nicht möglich, die Kurven auf einer Figur unterzubringen. Wir wollen die erste dieser Kurven näher betrachten. Bei Vergrößerung der Potentialdifferenz V_2 sinkt der Strom zunächst sehr langsam, dann schneller und erreicht bei einer bestimmten Potentialdifferenz einen Wert, welcher bei weiterer Vergrößerung der Potentialdifferenz konstant bleibt. Dieser der Abszissenachse parallele Teil der Kurve zeigt, daß ein großer Teil der Elektronen große Geschwindigkeiten hat. Das sind gerade die

Photoelektronen des Graphits, von welchen früher die Rede war. Die Geschwindigkeit dieser Photoelektronen bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen von benutzter Härte muß tatsächlich groß sein. Die Wellenlänge 3,08 Å entspricht 4000 Volt. Elektronen, welche vom K-Niveau des Kohlenstoffs herausgeschleudert werden, haben gemäß der Einsteinschen Beziehung eine Geschwindigkeit von 4000—288 = 3712 Volt[1]). Photoelektronen, welche anderen Niveaus entrissen werden, müssen eine noch größere Geschwindigkeit haben. Der zu Beginn der Kurve zunächst langsame, später schnelle Abfall ist durch Elektronen mit geringer Geschwindigkeit — die Comptonelektronen — bedingt. Der Betrag von V_2, bei welchem die Kurve in eine der Abszissenachse parallele Gerade übergeht, entspricht der größten Geschwindigkeit der Comptonelektronen. Bei genauer Ausmessung ergab sich dieser Wert für die erste Kurve $V_2 = 61{,}1$ Volt. Der allmähliche Abfall der Kurve, statt einer scharf abgegrenzten Stufe, ist durch folgendes zu erklären. Erstens war die benutzte Röntgenstrahlung trotz Anwendung von starken Filtern nicht streng monochromatisch; es war ein kontinuierlicher Spektralbereich mit schnell abfallender Intensität zu größeren Wellenlängen hin. Demgemäß mußten die Comptonelektronen einen Geschwindigkeitsbereich von einigen Volt aufweisen; die Anzahl der Comptonelektronen von geringer Geschwindigkeit mußte jedoch klein sein. Zweitens treffen auf die Elektrode I nicht nur Comptonelektronen, welche vom Graphit in der Strahlrichtung abgelöst werden, auf, sondern auch alle diejenigen, welche einen Winkel von 0 bis 15° mit der Strahlrichtung bilden [siehe Fig. 2[2])]. Auch dies muß einen allmählichen Abfall der Kurve im Bereich von einigen Volt ergeben. Wie aus Messungen mit der Elektrode II zu ersehen ist, muß dieser durch die zweite Ursache bedingte Abfall bei 56 Volt beginnen. Endlich findet der sehr langsame, aber schon zu Beginn der Kurve bemerkbare allgemeine Abfall seine Erklärung darin, daß eine Anzahl von Comptonelektronen beim Durchgang durch die wenn auch sehr dünne Graphitschicht die Größe und Richtung ihrer Geschwindigkeiten verändern konnten. Diejenigen Elektronen, welche ohne Veränderung ihrer Richtung auf die Elektroden II und III auffallen würden, geraten dadurch auf die Elektrode I. Solche Elektronen können aber

---

[1]) Siehe die Arbeit des Verfassers, ZS. f. Phys. **22**, 351, 1924.

[2]) Da die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen nicht immer in die Richtung des Feldes fällt, so werden die Elektronen von ihrer ursprünglichen Richtung ein wenig abgelenkt, doch dürfte dies bei den gewählten Größenverhältnissen insbesondere für kleine Werte von φ nicht von Belang sein.

alle Geschwindigkeiten zwischen Null und 56 Volt annehmen. Es könnten auch unter der Einwirkung des Elektronenstrahls vom Graphit sekundäre Elektronen mit geringen Geschwindigkeiten ausgelöst werden, doch dürfte die Anzahl solcher Elektronen sehr gering sein. Alle diese Erscheinungen bedingen den beobachteten Abfall der Kurve; bei den Messungen des Stromes zur Elektrode I vermögen sie aber nicht die Grenze 61,1 Volt zu verschieben, da letztere durch die maximale Geschwindigkeit der Comptonelektronen, welche der Bestrahlung mit der kleinsten Wellenlänge λ_0 des kontinuierlichen Spektralbereichs entspricht, festgesetzt wird. Es ist bemerkenswert, daß die Anzahl der Photoelektronen im Vergleich mit der der Comptonelektronen sehr groß ist und trotzdem liefert die angewandte Methode sehr zuverlässige Ergebnisse. Die Photoelektronen ergeben eine der Abszissenachse parallele Gerade und können daher leicht von der Betrachtung ausgeschlossen werden.

Die übrigen Kurven der Fig. 4 wurden mit anderen Wellenlängen bei Messung des Stromes zu derselben Elektrode I erhalten. Man erkennt, daß der Übergang der Kurve in den horizontalen Teil bei Vergrößerung der Wellenlänge sich immer mehr nach kleineren V_2 verschiebt: Die maximale Geschwindigkeit der Comptonelektronen wird, wie die Theorie es verlangt [siehe Gleichung (2)], bei Vergrößerung der Wellenlänge geringer. Die Übergangsstelle in den horizontalen Teil ist bei diesen Kurven noch genügend scharf ausgeprägt, obwohl der allgemeine Abfall von Kurve zu Kurve immer stärker wird. Bei Vergrößerung der Wellenlänge werden sämtliche Geschwindigkeiten der Comptonelektronen in allen Richtungen kleiner. Es ist aber leicht zu sehen, daß bei kleineren Geschwindigkeiten alle die Einflüsse, welche den allmählichen Abfall der Kurven bedingen, an Bedeutung gewinnen.

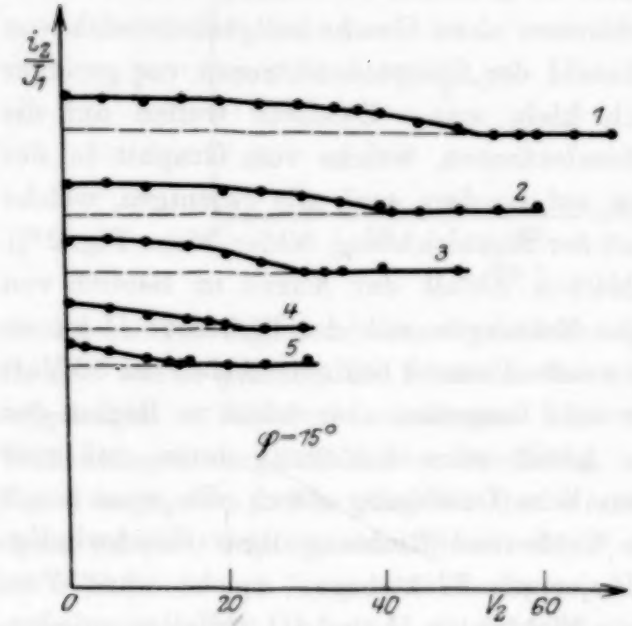


Fig. 5.

Fig. 5 zeigt dieselben Kurven bei Bestrahlung mit den nämlichen Wellenlängen für die Elektrode II. Die Elektrode II bildet, wie alle

übrigen, einen Teil der Kugelfläche. Die Elektrode II erreichen nur diejenigen Elektronen, deren Richtungen einen Winkel zwischen 15 und 40° mit dem einfallenden Strahl bilden. Die Stufe der Kurve entspricht den größten Geschwindigkeiten der Comptonelektronen, d. h. dem Winkel $\varphi = 15^0$. Wenn man die Kurven der Fig. 5 mit denjenigen der Fig. 4 vergleicht, so erkennt man, daß die maximalen Geschwindigkeiten zu kleineren Werten verschoben werden, was vollkommen der Theorie des Comptoneffekts entspricht. In der Tat erhält man aus Gleichung (2) und (3) leicht eine Beziehung zwischen der Energie des Elektrons E_β und dem Winkel φ, welchen die Richtung des ausgelösten Elektrons mit der des einfallenden Quants $h\nu_0$ bildet:

$$E_\beta = h\nu_0 \frac{2x}{(x+1)\operatorname{tg}^2\varphi + x^2 + 2x}, \tag{4}$$

wo x die frühere Bedeutung hat. Bei Vergrößerung des Winkels φ wird E_β kleiner. Die Kurven der Fig. 5 sind weniger scharf ausgeprägt, weil bei kleineren Geschwindigkeiten alle besprochenen Einflüsse wiederum größer sind. So sind die Geschwindigkeiten der Comptonelektronen für 15 bis 40° und $\lambda_0 = 3{,}08$ 34 bis 56 Volt. Zwischen diesen Werten von V_2 ist ein verhältnismäßig starker Abfall der ersten Kurve der Fig. 5 zu erkennen.

Während bei den Messungen mit der Elektrode I die Stufe der Kurve maximalen Geschwindigkeiten der Comptonelektronen, d. h. $\varphi = 0$, tatsächlich entspricht, kann bei den Messungen mit der Elektrode II die Stufe selbst, welche Elektronen der Richtung $\varphi = 15^0$ entsprechen müßte, ein wenig verwaschen werden. Es können nämlich durch Richtungsänderung im Graphit die Elektrode II auch solche Elektronen erreichen, welche ohne Richtungsänderung auf die Elektrode I auffallen müßten, d. h. größere Geschwindigkeit haben, als es dem Winkel 15° entspricht. Diese Verwaschung tritt in verstärktem Maße bei geringen Geschwindigkeiten auf; daher ist es nicht möglich, für $\lambda_0 = 6{,}17$ Å in diesem Falle einen genauen Wert anzugeben, doch ist die Größenordnung richtig.

Die Kurven der Fig. 6 sind mit der Elektrode III erhalten. Diese Elektrode treffen diejenigen Comptonelektronen, welche einen Winkel φ zwischen 40 und 90° mit dem einfallenden Strahl bilden, d. h. Geschwindigkeiten haben, die zwischen Null und einem größten Wert, entsprechend $\varphi = 40^0$, liegen. Demgemäß beginnt der eigentliche Abfall schon bei $V_2 = 0$. Die Grenze der maximalen Geschwindigkeiten ist

noch weniger ausgeprägt, da auf die Elektrode III auch eine Anzahl Elektronen auffällt, deren Anfangsrichtung zwischen 0 und 40° liegt. Für große Wellenlängen sind die erhaltenen Werte ungenau, aber der Größenordnung nach immer der Theorie entsprechend.

Wenn man in den Fig. 4, 5, 6 die Anfangsordinaten mit den Ordinaten des horizontalen Teiles der Kurven vergleicht, so kann man die Verhältniszahl der Comptonelektronen zu den Photoelektronen für die betreffenden Elektroden, d. h. für bestimmte Richtungen der Elektronen erhalten. Aus den früheren Messungen konnten wir nur das Verhältnis der Gesamtzahl der Comptonelektronen zur Gesamtzahl der Photoelektronen angeben. Die Mittelwerte dieser Verhältnisse für die

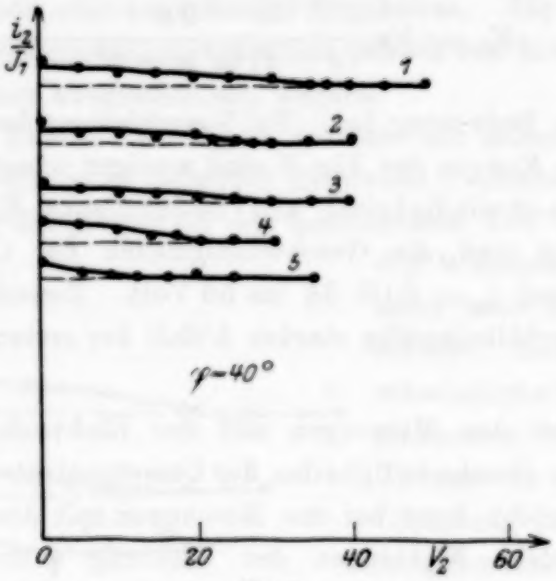


Fig. 6.

Elektroden I, II, III betragen bzw. 14, 9 und 6 Proz. Eine solche Verringerung der Verhältniszahl mit wachsendem φ ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß die Photoelektronen vorzugsweise in den Richtungen senkrecht zum einfallenden Strahl (vgl. die Aufnahmen von Wilson) und die Comptonelektronen hauptsächlich in der Richtung der einfallenden Strahlung fliegen.

Die Ergebnisse der Beobachtungen in allen drei Fällen (Elektroden I, II, III entsprechend den Winkeln $\varphi = 0$, 15 und 40°) sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Hier bedeutet V_2 diejenige Potentialdifferenz, welche dem Beginn des horizontalen Teiles der Kurve entspricht und welche in den meisten Fällen recht genau bestimmt werden konnte. Für die Winkel 15 und 40°, insbesondere bei größeren Wellenlängen wird diese Bestimmung

weniger genau. In einigen Fällen konnte der entsprechende Wert von V_2 nur angenähert (siehe z. B. $\lambda_0 = 4{,}11$, $\varphi = 40^0$), in manchen sogar gar nicht gegeben werden. In der vierten Spalte sind die nach der Debye-Comptonschen Theorie aus Gleichung (4) berechneten Elektronenenergien, in Volt ausgedrückt, aufgeführt. Wie man sieht, stimmen

Tabelle 2.

λ_0 in Å	φ^0	V_2 beob.	V_2 ber.	Δ
3,08	0	61,1	62,0	0,9
	15	56,3	57,9	1,6
	40	34,4	36,3	1,9
3,53	0	45,4	47,6	2,2
	15	42,6	44,4	1,8
	40	25,7	27,9	2,2
4,11	0	33,4	35,1	1,7
	15	30,9	32,7	1,8
	40	15—25	20,6	—
4,94	0	22,3	24,3	2,0
	15	20—24	22,7	—
	40	—	14,3	—
6,17	0	12,4	15,6	3,2
	15	11—20	14,6	—
	40	—	9,2	—

die beobachteten Werte von V_2 mit den berechneten gut überein. Mit Vergrößerung der Wellenlänge einerseits und mit Vergrößerung des Winkels φ andererseits werden die Elektronengeschwindigkeiten kleiner, als es die Debye-Comptonsche Theorie verlangt. Die letzte Spalte enthält die Differenz Δ zwischen den berechneten und beobachteten Werten von V_2. Diese Differenz hat in allen Fällen dasselbe Vorzeichen und ist wohl dadurch bedingt, daß erstens die Elektronen beim Verlassen des Graphits eine gewisse Arbeit, die Kontaktarbeit des Graphits, zu leisten haben, und zweitens, daß die wirksame Potentialdifferenz nicht gleich der angelegten Potentialdifferenz (Kontaktpotentialdifferenz) ist. Wenn man den Mittelwert aller Δ zu den beobachteten V_2 hinzuaddiert, oder wenn man die Differenzen zweier beobachteten Werte mit der Theorie vergleicht — beides schließt den Einfluß der Kontaktpotentialdifferenzen, welche sich während des Versuchs nicht ändern, aus —, so beträgt die Abweichung der beobachteten Werte von den theoretischen etwa 1 Proz.

Die Übereinstimmung der Beobachtung mit der für freie Elektronen gültigen Theorie zeigt, daß bei den benutzten Wellenlängen der Comptoneffekt offenbar an den nahezu freien Elektronen des Graphits, welche seine Leitfähigkeit bedingen, stattfindet. Tatsächlich sind die Leit-

fähigkeitselektronen entweder frei oder, wie eine Reihe von Überlegungen zeigt, schwach gebunden. (Die Bindung ist von der Größenordnung einiger hundertstel Volt.) In beiden Fällen ist die Debye-Comptonsche Theorie anwendbar. Die beobachteten Geschwindigkeiten stimmen gut mit den aus der Theorie berechneten überein. Würde der Comptoneffekt an den Valenzelektronen des Kohlenstoffs stattfinden, so könnte man eine solche Übereinstimmung nicht erwarten, weil die Bindung von derselben Größenordnung wäre, wie die Energie der Comptonelektronen. Neben den Comptonelektronen erhalten wir eine große Anzahl von Photoelektronen, welche offenbar den *K*- und *L*-Niveaus des Kohlenstoffs entrissen werden. Die Verhältniszahl dieser und jener Elektronen wird, wie durch die Zahl der freien und gebundenen Elektronen im Graphit, so auch durch die Wahrscheinlichkeit des Compton- und Photoprozesses an Elektronen von gegebener Bindung bestimmt. Wir wollen die äußersten Wellenlängen und die Bindung des Elektrons, bei welchen diese grundsätzlich verschiedenen Prozesse beobachtet werden, näher verfolgen.

Der Comptoneffekt wurde mit der Wilsonschen Kammer bei einer Spannung an der Röntgenröhre von 21 kV beobachtet, was einer Wellenlänge von etwa 0,5 Å entspricht. Hier findet er an den Valenzelektronen mit der Bindung von einigen Volt statt. In der vorliegenden Untersuchung wurde der Comptoneffekt bei Wellenlängen von 3 bis 6 Å, aber offenbar an freien Elektronen beobachtet. Bei kürzeren Wellenlängen und der nämlichen Bindung der Elektronen müßte der Comptoneffekt um so mehr zu beobachten sein.

Der Photoeffekt wurde bei Wellenlängen von einigen zehnteln Ångström an verschiedenen Stoffen von de Broglie[1]), Whiddington[2]) und Robinson[3]) beobachtet. Die Geschwindigkeiten der dabei abgelösten Elektronen zeigt, daß der Photoeffekt in diesem Falle offenbar an den Elektronen der vorletzten Elektronenhülle (nicht Valenzelektronen) stattfindet. Ob hierbei am Photoeffekt auch die Valenzelektronen beteiligt sind, ist nicht zu entscheiden, da das „Auflösungsvermögen" der Versuchsanordnung dazu nicht ausreicht. Bei Bestrahlung mit γ-Strahlen wurden Photoelektronen mit der Wilsonschen Kammer beobachtet, doch können diese stets dem *K*-Niveau des Stickstoffs und Sauerstoffs, d. h. stark gebundenen Elektronen zugeschrieben werden. Der Photoeffekt an schwach gebundenen Valenzelektronen oder an freien Elektronen wird

[1]) De Broglie, Les rayons X, 1924. Paris.
[2]) Phil. Mag. **43**, 1116, 1922.
[3]) Proc. Roy. Soc. **104**, 455, 1923.

dagegen in einem ganz anderen Bereich der Wellenlängen, bei optischen Wellenlängen oder bei sehr weichen Röntgenstrahlen von einigen zehn oder hundert Ångström beobachtet.

Das angeführte Beobachtungsmaterial läßt leider die Frage offen, ob die Größe des auffallenden Quants und der Bindung des Elektrons das Auftreten entweder des einen oder des anderen von den beiden Prozessen: eines „unelastischen" Stoßes oder Photoeffekts und eines „elastischen" Stoßes oder Comptoneffekts bestimmt. Oder liegt vielleicht bei den gleichen Verhältnissen, d. h. bei gleicher Wellenlänge und gleicher Bindung die Möglichkeit zu beiden Prozessen vor? Es muß darauf hingewiesen werden, daß es keine Zwischenprozesse gibt, da keine Elektronengeschwindigkeiten beobachtet werden, welche größer als die der Comptonelektronen, noch kleiner als die der Photoelektronen sind.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Theoretisches und Experimentelles zur Frage nach der Natur der anisotropen Flüssigkeiten.

Von **V. Fréedericksz** und **A. Replewa** in Leningrad.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927.)

Aus dem Verhalten einer homogen orientierten Schicht einer anisotropen Flüssigkeit im Magnetfelde wird versucht, durch optische Beobachtungen einige Aufschlüsse über die im Innern solcher Schichten wirkenden Kräfte zu erhalten. Die von Ornstein gegebene Theorie der von Kast angestellten Versuche wird auf Grund des Diamagnetismus dieser Stoffe umgeändert. Die diamagnetische Wirkung des Magnetfeldes erlaubt, die an der Oberfläche der Schicht entstehenden Kräfte zu berechnen. Es wird festgestellt, daß das Magnetfeld auf alle Arten der anisotropen Flüssigkeiten einwirkt.

1. Die Bornsche Theorie [1]) der anisotropen Flüssigkeiten hat gegenüber anderen Betrachtungsweisen über die innere Struktur dieser komplizierten Substanzen den großen Vorteil, daß sie ein klares Bild für die Entstehung der sogenannten spontanen Orientierung unter dem Klärungspunkt schafft. Das innere, durch die Dipole der Moleküle entstandene Feld erweist sich als genügend; die optische Anisotropie folgt aus den gemachten Ansätzen zwanglos. Die Größenordnung der aus dem Klärungspunkt berechneten Momente ist diejenige, die man für die sehr in die Länge gestreckten Moleküle erwarten muß.

Die Versuche von G. Szivessy [2]) sollten unmittelbar die Existenz der Dipole beweisen. Das Fehlschlagen dieser Versuche wird manchmal als ein Beweis gegen die Bornsche Theorie gedeutet. Wir möchten nicht auf die um diese Frage entstandene Diskussion näher eingehen, bemerken aber folgendes: als wir etwa um dieselbe Zeit und mit demselben Mißerfolg wie G. Szivessy genau die gleichen Versuche machten, schien uns ihre Beweiskraft nicht genügend. Im festen Zustand zeigten nämlich diese Substanzen einen starken Piezo- und einen sehr starken Pyroeffekt; die beiden Effekte verschwanden aber für Temperaturen, die merklich (etwa 15 bis 20° C) unter dem Schmelzpunkt liegen. Man muß offenbar zu einer ganz anderen Methode als der gewöhnlich üblichen greifen, um die Existenz der Dipole im festen oder flüssigen Zustand und unabhängig von der Leitfähigkeit für verschiedene Temperaturen feststellen zu können.

---

[1]) M. Born, Über anisotrope Flüssigkeiten, Ber. d. Berl. Akad. 1916, S. 64, Nr. 30.

[2]) G. Szivessy, ZS. f. Phys. **34**, 474, 1925.

2. Andererseits kann man ja auch die Bornsche Dipoltheorie nur als den ersten Schritt zur Erklärung der spontanen Orientierung deuten. Ein inneres Feld kann auch durch Quadrupole und Multipole erklärt werden. Es wäre überhaupt wichtig, feststellen zu können, ob ein solches inneres Feld existiert oder nicht. Wie uns scheint, kann man durch einfache optische Beobachtungen einige Aufklärungen darüber erhalten. Bekanntlich bilden manche anisotropen Flüssigkeiten zwischen einem Objektglas und einem Deckgläschen gleichmäßige vollständig orientierte Schichten [„plages homogenes" nach der Bezeichnung von G. Friedel[1])]. Es ist wahrscheinlich, daß im Innern einer solchen dünnen „homogenen" Schicht die einzelnen inneren Teile der Flüssigkeit unter der Wirkung hauptsächlich folgender Felder stehen: 1. unter der orientierenden inneren Kraft, die die spontane Orientierung einzelner Tropfen hervorruft; 2. unter der Wirkung einer Kraft, die an der Oberfläche entsteht, und deren Wirkung z. B. von Langmuir und anderen auf Moleküle der Säuren der fetten Reihe beobachtet wurde. Setzt man eine solche Schicht in ein Magnetfeld, so kommt noch ein drittes äußeres Kraftfeld hinzu. Dies kann man aber nach Belieben und auf eine gegebene Weise variieren. Nimmt man eine homogene anisotrop-flüssige Schicht zwischen ein Objektglas und ein Uhrgläschen, so wird die Wirkung der Oberflächenkraft von der Dicke der Schicht abhängen, also für verschiedene Entfernungen vom Zentrum der Platte verschieden sein. Man kann sogar vermuten, daß sie für größere Dicken überhaupt nicht mehr in Betracht zu ziehen ist. Dagegen ist die Wirkung der inneren Kraft von der Dicke unabhängig. Im Magnetfeld werden daher die beiden Kräfte für verschiedene Dicken sich verschieden verhalten. Dies Verhältnis ist aber, dank der Anisotropie, zwischen zwei gekreuzten Nicols leicht festzustellen.

3. Über das Verhalten einer anisotropen Flüssigkeit im Magnetfeld gibt es viele qualitative Beobachtungen, aber Messungen sind wenig vorhanden. Kast[2]) hat die Änderung der Dielektrizitätskonstante im Magnetfeld für verschiedene Substanzen gemessen und Ornstein[3]) hat dazu eine Theorie gegeben. Es scheint uns aber, daß diese einer Umänderung bedarf. Unsere Beobachtungen haben gezeigt, daß die Substanzen im festen und anisotrop-flüssigen Zustand diamagnetisch, und zwar stark anisotrop-diamagnetisch sind. Die Versuche von Foex und Royer[4]) scheinen es ebenfalls zu beweisen.

---

[1]) G. Friedel, Ann. de phys. **18**, 377, 1922.
[2]) W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 147, 1924.
[3]) L. S. Ornstein, Ebenda **74**, 445, 1924.
[4]) G. Foex et L. Royer, C. R. **180**, 1912, 1925.

Betrachten wir ein einzelnes Tröpfchen im anisotrop-flüssigen Zustand; es sei orientiert, d. h. alle seine Moleküle sollen gleich gerichtet sein. Seien $\mu_\perp$ und $\mu_\parallel$ die magnetischen Permeabilitäten senkrecht und parallel zur optischen Achse. Für die potentielle Energie U des Teilchens im Magnetfeld H gilt der Ausdruck

$$U = -(\mu_\perp + (\mu_\parallel - \mu_\perp)\cos^2\vartheta)\, v H^2, \tag{1}$$

wo ϑ der Winkel zwischen der optischen Achse des Teilchens und dem Magnetfeld H und v das Volumen des Teilchens sind.

Unsere Beobachtungen zeigen, daß die anisotropen Flüssigkeiten sich mit ihrer optischen Achse parallel dem Magnetfeld einstellen, also ist

$$\mu_\parallel - \mu_\perp > 0.$$

Eine Rechnung, die ganz ähnlich derjenigen von Ornstein ist, gibt für die mittlere Dielektrizitätskonstante ε_H parallel zum Felde H den Ausdruck:

$$\varepsilon_H = \int \{\varepsilon_\perp + (\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)\cos^2\vartheta\} A\, e^{b\cos^2\vartheta}\, d\Omega. \tag{2}$$

Hier ist $d\Omega$ der elementare Öffnungswinkel; $A\, e^{b\cos^2\vartheta}$ die Verteilungsfunktion, d. h. die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Schicht, die parallel der Kondensatorebene liegt, ihre Teilchen mit der Orientierung ϑ enthält; b ist eine Abkürzung für $\frac{(\mu_\parallel - \mu_\perp) v H^2}{kT}$; A eine Konstante, die aus $\int A\, e^{b\cos^2\vartheta}\, d\Omega = 1$ zu bestimmen ist; $\varepsilon_\perp$ und $\varepsilon_\parallel$ die Dielektrizitätskonstanten senkrecht und parallel der optischen Achse. Diese Rechnung setzt voraus, daß $\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp$ klein gegen $\varepsilon_\perp$ ist.

Sollte das Teilchen aus einem einzelnen Molekül bestehen, so läßt sich die Rechnung auf eine etwas andere Weise durchführen. Das Resultat bleibt aber, wie es von Ornstein gezeigt wurde, in seiner äußeren Form im wesentlichen dasselbe. Im Laufe der Rechnung wird $\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp$ klein gegen $\frac{(\varepsilon_\perp + 2)(\varepsilon_\parallel + 2)}{3}$ gesetzt. Sei

$$f(b) = \int_0^\pi e^{b\cos^2\vartheta} \sin\vartheta\, d\vartheta,$$

so hat man

$$\int_0^\pi \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, e^{b\cos^2\vartheta}\, d\vartheta = -\frac{1}{2b} f(b) + \frac{1}{b} e^b$$

und

$$A = \frac{1}{2\pi f(b)}.$$

Aus (2) folgt

$$\varepsilon_H = \varepsilon_\perp + (\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)\left(\frac{e^b}{b f(b)} - \frac{1}{2b}\right).$$

Wenn das Feld verschwindet, d. h. $H = 0$ wird, ist

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\perp + \tfrac{1}{3}(\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)$$

und

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_H - \varepsilon_0 = (\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)\left\{\frac{e^b}{bf(b)} - \frac{1}{2b} - \frac{1}{3}\right\} = \tfrac{1}{3}(\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)\mathfrak{Q}_1(b). \quad (3)$$

In unserem Falle ist $b > 0$. Die transzendente Funktion wurde von R. Gans[1]) in seiner Theorie des Para-, Dia- und Metamagnetismus ausgerechnet und auch graphisch dargestellt. Der von Ornstein gegebene Ausdruck für $\Delta\varepsilon$ lautet

$$\Delta\varepsilon = \tfrac{3}{2}(\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp)\left(1 - \frac{3}{b}\operatorname{cothyp} b + \frac{3}{b^2}\right).$$

Es ist wahrscheinlich, daß die gemachte Voraussetzung $\frac{\varepsilon_\perp - \varepsilon_\parallel}{\varepsilon_\perp}$ klein gegen 1 nicht berechtigt ist. Die mittlere Dielektrizitätskonstante wurde von R. Abegg u. W. Seitz bestimmt und etwa gleich 4 gefunden[2]). Berechnet man $\Delta\varepsilon$ in derselben Art wie früher, aber bis auf die Glieder dritter Ordnung in $\frac{\varepsilon_\parallel - \varepsilon_\perp}{\varepsilon_\perp} = a$, so erhält man:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2\left\{\tfrac{1}{3}a\mathfrak{Q}_1 - a^2\left(\frac{1}{2}\frac{d\mathfrak{Q}_1}{db} - \frac{4}{45}\right)\right.$$
$$\left. + a^3\left(\frac{1}{2}\frac{d^2\mathfrak{Q}_1}{db^2} + \frac{1}{6}\frac{d\mathfrak{Q}_1}{db} + \frac{1}{4}\mathfrak{Q}_1\frac{d\mathfrak{Q}_1}{db} - \frac{44}{3.5.7.9}\right) + \ldots\right\}. \quad (3')$$

Wird b unendlich, so verschwinden alle Ableitungen von $\mathfrak{Q}_1$ nach b und man erhält

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_\parallel - \varepsilon_0.$$

Für $b = 0$ ist $\Delta\varepsilon = 0$, wie es sein muß und wie es auch aus der von R. Gans gegebenen Tabelle für $\mathfrak{Q}_1$ folgt.

Den Ausdruck (3) haben wir auf die von W. Kast für Phenetol erhaltenen Resultate angewandt. Setzt man bzw.

$$\sqrt{b} = \sqrt{\frac{(\mu_\parallel - \mu_\perp)v}{kT}}\,H = \frac{3{,}75}{7}\cdot 10^{-3}\cdot H, \quad (4)$$

$$\frac{\varepsilon_\perp - \varepsilon_\parallel}{2} = 8{,}37,$$

so erhält man für die berechneten und beobachteten Werte von $\Delta\varepsilon$ die folgende Tabelle:

$T = 138^0$; H	= 1200	2400	3600	4600	5500	6800
$-\Delta\varepsilon$ (berechnet)	= 0,84	3,1	5,3	6,7	7,2	7,7
$-\Delta\varepsilon$ (beobachtet)	= 0,81	3,24	5,14	6,37	7,09	7,84

[1]) R. Gans, Ann. d. Phys. **49**, 149, 1916.

[2]) Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tabellen. 5. Aufl. S. 1040, 1923.

Die Übereinstimmung ist gut. Für andere Temperaturen und für Anisol würde man ähnliche Resultate erhalten; da aber noch keine experimentellen Daten über die Werte von $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$ vorliegen, und diese Werte ebenso wie die Werte von $\varepsilon_{\parallel}$ und ε_0 in ziemlich weiten Grenzen variiert werden können, ohne die Übereinstimmung mit den beobachteten Werten wesentlich zu verderben, so genügt vorläufig die Feststellung der Möglichkeit, durch diamagnetische Orientierung der einzelnen Teile der anisotropen Flüssigkeiten die Versuche von W. Kast zu erklären. Setzt man in

$$\sqrt{\frac{(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})\, v}{kT}} = \frac{3{,}75}{7} \cdot 10^{-3},$$

$$k = 1{,}4 \cdot 10^{-16} \quad \text{und} \quad T = 4 \cdot 10^{2},$$

so erhält man

$$(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})\, v = 1{,}8 \cdot 10^{-20}.$$

Die Größe $\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}$ ist unbekannt, ihre Größenordnung kann man aber aus den Beobachtungen von Foex und Royer etwa zu $5 \cdot 10^{-4}$ abschätzen; es folgt, daß die Größenordnung von v, also das Volumen eines einzelnen orientierten Tröpfchens etwa

$$v = 40 \cdot 10^{-18} \tag{5}$$

ist, es enthält also noch sehr viele einzelne Moleküle, deren Volumen der Größenordnung nach gleich ungefähr

$$10^{-7} \cdot 10^{-8} \cdot 10^{-8} = 10^{-23}$$

ist.

4. Bevor wir zur Beschreibung unserer Versuche übergehen, bemerken wir noch folgendes. Ein einzelnes orientiertes Teilchen erfährt unter der Einwirkung des äußeren magnetischen Feldes ein Drehmoment p, das sich aus dem angegebenen Ausdruck (1) für die potentielle Energie leicht berechnen läßt. Es ist

$$p = -\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = 2\,(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})\, v\, H^2 \cos\vartheta \sin\vartheta = T_1 \cos\vartheta \sin\vartheta,$$

wo T_1 eine Abkürzung bedeutet.

Befindet sich das Teilchen in einer dünnen normal orientierten Schicht, die parallel zum Magnetfelde liegt, so steht es unter der Wirkung eines Feldes, das von der Oberflächenschicht ausgeht und dessen Drehmoment $q_1 = S_1 \cos\vartheta$ ist, wo S_1 die Direktionskraft bezeichnet. Ist ein Dipolfeld vorhanden, so kommt noch das Drehmoment $q_2 = S_2 \cos\vartheta$ hinzu.

Ist das innere Feld durch Quadrupole bedingt, so ist $q_2 = T_2 \sin\vartheta\cos\vartheta$. Im ersten Falle hat man beim Gleichgewicht:

$$(S_1 + S_2)\cos\vartheta = T_1 \sin\vartheta\cos\vartheta, \tag{6}$$

im zweiten

$$S_1 \cos\vartheta = (T_1 + T_2)\sin\vartheta\cos\vartheta. \tag{7}$$

In beiden Fällen hat man entweder $\cos\vartheta = 0$ oder $\sin\vartheta = \frac{S_1 + S_2}{T_1}$ bzw. $\sin\vartheta = \frac{S_1}{T_1 + T_2}$; hieraus folgt, daß das Teilchen durch das äußere Feld H aus der Anfangslage nur dann herausgebracht werden kann, wenn $T_1 + T_2 > S_1$ bzw. $T_1 > S_1 + S_2$ ist.

5. Unsere Beobachtungen haben gezeigt, daß das Magnetfeld auf alle Arten der anisotropen Flüssigkeiten einwirkt, indem es stets die

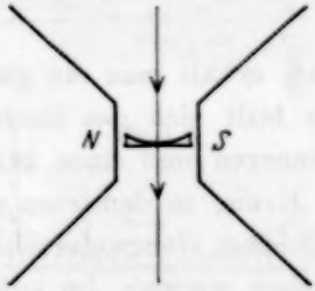


Fig. 1.

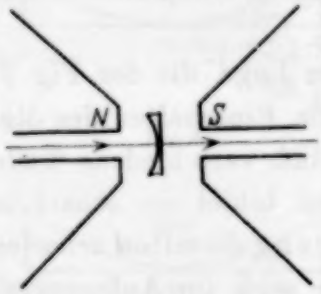


Fig. 2.

optische Achse in seine Richtung zu bringen strebt. Die untersuchte Substanz befand sich im homogen orientierten Zustand zwischen einem Objektglas und einem Uhrgläschen. Die Beobachtungen wurden, wie aus Fig. 1 und 2 ersichtlich ist, senkrecht und parallel zum Magnetfeld ausgeführt. Mit Hilfe eines Polarisators und eines Analysators wurden Kurven gleichen Gangunterschiedes beobachtet und die Doppelbrechung für verschiedene Dicken der Schicht bestimmt. Im folgenden benutzen wir die Bezeichnungsweise von G. Friedel[1]) und teilen die anisotropen Flüssigkeiten in drei Klassen: 1. Flüssigkeiten in nematischer Phase, 2. in nematischer cholesterinartiger Phase und 3. in smektischer Phase.

6. Anisotrope Flüssigkeiten in nematischer Phase. In einer homogen orientierten nematischen Schicht liegen die optischen Achsen entweder senkrecht oder parallel zum Objektglas. Im ersten Falle werden wir sie kurz als normale, im zweiten als parallele bezeichnen.

[1]) G. Friedel, l. c.

Parallele Schichten erhält man leicht mit p-Azoxyphenetol, p-Azoxyanisol, Anisaldazin usw., normale und stabile Schichten erhielten wir mit p-Acetoxybenzalazin.

Bei der gebrauchten Anordnung in Abwesenheit des Magnetfeldes sieht man für parallele Schichten eine große Anzahl von engen dunklen Ringen, d. h. Kurven gleichen Gangunterschiedes. Bei einer Normalschicht ist das ganze sichtbare Feld bei gekreuzten Nicols gleichmäßig dunkel. Im Magnetfeld beobachtet man folgendes:

I. In einer Parallelschicht. Sind die Nicols in der Anordnung, die der Fig. 1 entspricht, parallel und senkrecht dem Magnetfeld eingestellt, so bemerkt man beim Einschalten des Magnetfeldes eine allgemeine Verdunkelung des Gesichtsfeldes. Die Teilchen stellen sich parallel dem Magnetfeld ein. Wächst das Magnetfeld, so werden die Ringe gleichen Gangunterschiedes immer undeutlicher, verschieben sich aber nicht.

In der Lage, die der Fig. 2 entspricht, erhält man ein ganz anderes Bild. Beim Einschalten des Magnetfeldes teilt sich das Gesichtsfeld in zwei gänzlich verschiedene Teile, einen inneren und einen äußeren; den inneren Teil bildet ein scharf begrenzter Kreis, in dem man ohne jede Veränderung dieselben scharfen Ringe gleichen Gangunterschiedes beobachtet, die auch im Anfangszustand zu sehen waren. Im äußeren Teile sieht man ein ganz anderes Bild. An Stelle der scharfen, engen und dicht aneinander drängenden Ringe erscheinen nun breite, verschwommene, viel weiter voneinander entfernte. Beim Vergrößern des Magnetfeldes verschieben sich die Ringe zum Zentrum; sie werden dabei dunkler, breiter, die Entfernung zwischen ihnen vergrößert sich, der innere unveränderte Kreisteil wird immer kleiner; die äußeren Ringe, die beim Verschieben an den inneren Kreis stoßen, verschwinden, und neue Ringe kommen von der Peripherie in das Gesichtsfeld hinein. Der innere Kreisteil verkleinert sich mit dem Felde, aber auch bei dem größten von uns verwandten Magnetfeld blieb er bestehen.

Die Erklärung der Erscheinung ist einfach. Das Magnetfeld dreht die optische Achse um einen Winkel, der mit dem Felde H einerseits und mit der Dicke der Schicht z andererseits wächst, ausgenommen den inneren Teil, wo die Lage der Achse unbeeinflußt bleibt.

Ist $H = 0$, so sind alle Achsen normal zum Felde (Fig. 3). Der Gangunterschied δ für die aufeinanderfolgenden Ringe ist λ, 2λ, ..., $m\lambda$, ..., $(m + k)\lambda$, ... Ist $H \neq 0$, so hat man bis zu einem Punkte z' die alte Orientierung der Achsen, hinter dem Punkte z' eine neue. Vom

Punkte z' ab und weiter wird δ immer kleiner. Durch die Vergrößerung der Dicke der Schicht muß δ wachsen, durch die Verkleinerung der Doppelbrechung durch die Drehung der Achsen muß δ sich vermindern, der letztere Einfluß ist aber der stärkere; von z' ab entsprechen die Gangunterschiede δ den Werten $(m-1)\lambda$, $(m-2)\lambda$, ..., $(m-k)\lambda$, ... (Fig. 4); diese Ringe verschieben sich nach dem Zentrum schneller als die Grenze z', deshalb scheinen sie an dieser Grenze zu verschwinden.

II. Eine Normalschicht. Eine Normalschicht bleibt in der Lage der Fig. 2 unverändert, da die optischen Achsen dem Magnetfeld parallel sind. In der Lage der Fig. 1 sieht man wieder das Gesichtsfeld in zwei verschiedene Teile geteilt. Der innere kreisförmige Teil bleibt unver-

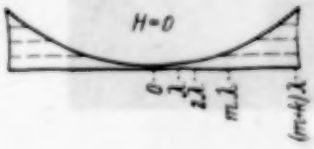


Fig. 3.

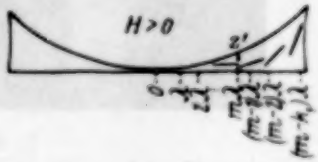


Fig. 4.

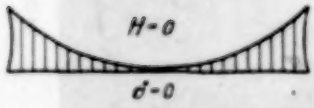


Fig. 5.

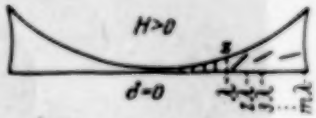


Fig. 6.

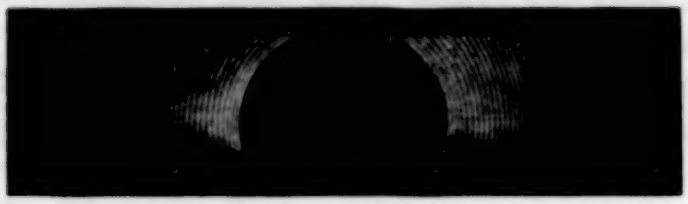
ändert, der äußere zeigt eine große Reihe von feinen, sehr scharfen Ringen, die sich beim Wachsen des Feldes nach dem Zentrum verschieben. Der innere Teil zieht sich im wachsenden Felde langsam zusammen, bleibt aber auch bei den stärksten von uns verwandten Feldern bestehen. Die Aufnahmen 1, 2 und 3 (Fig. 7) zeigen eine Normalschicht von p-Acetoxybenzalazin im Felde von bzw. 2000, 4600, 8300 Gauß. Der Gangunterschied δ wächst schneller als die Dicke der Schicht; die Neigung der optischen Achse wächst also nach der Peripherie des Präparats (Fig. 5 und Fig. 6). Verkleinert man das Magnetfeld bis zum Verschwinden, so hat man dieselbe Erscheinung in umgekehrter Reihenfolge. Indem man die Entfernung zweier aufeinanderfolgender Ringe mißt, kann man die Doppelbrechung $n_e' - n_0$ für verschiedene z und für verschiedene Felder und Temperaturen messen. Um die Messungen zu erleichtern, wurden die Interferenzbilder photographiert. Das Resultat der Messung ist in der Fig. 8 für drei verschiedene Felder und für die Temperatur 165° C wiedergegeben. Für dieselbe Substanz wurden noch mehrere andere Reihen von

Messungen durchgeführt, die wir aber nicht wiedergeben, da sie genau dasselbe Bild zeigten.

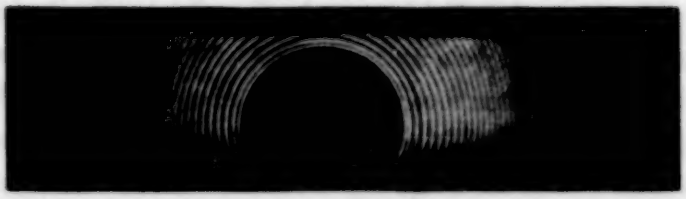
Die Dicke der Schicht bestimmt sich aus der Formel $z = \frac{a^2}{2R}$, wo a der Halbmesser der Ringe und R der Halbmesser des gebrauchten Uhrgläschens sind. In dem angeführten Falle war $R = 7{,}85$ cm; die beobachtete Fläche des Präparates war etwa 1 cm^2. Die benutzte Wellenlänge ist $\lambda = 5460$ Å.

Man beachte auf den abgebildeten Kurven (Fig. 8) den steilen Abfall der Kurven nach unten und die große Schärfe, mit der sich der innere,

1. $H = 2000$ Gauß.



2. $H = 4600$ Gauß.



3. $H = 8300$ Gauß.

Fig. 7. para-Acetoxybenzalazin.

vom Felde unbeeinflußte Teil von dem äußeren Teile abtrennt. Auch sieht man deutlich, daß für verschiedene Felder die horizontalen Zweige der Kurven gegen verschiedene Grenzen streben. Die Verschiedenheit dieser Grenzen erhielten wir in allen von uns gemachten Beobachtungen. Es ist noch zu bemerken, daß das Präparat in seiner ganzen Breite gleichmäßig durchsichtig und also auch gleichmäßig orientiert erscheint; bis zur Peripherie hinauf sieht man keine Spuren von einem trüben Zustand, den man sonst in einem größeren Gefäß beobachtet.

Sei $m\lambda$ der Gangunterschied für die Dicke z, und sei $n'_e - n_0$ die entsprechende Doppelbrechung, so hat man

$$n'_e - n_0 = \frac{m\lambda}{z},$$

andererseits hat man

$$n'^2_e = n_e^2 \cos^2 \vartheta + n_0^2 \sin^2 \vartheta,$$

wo n_e und n_0 die außerordentliche und ordentliche Brechungsindizes sind und ϑ die Neigung der optischen Achse gegenüber der Feldrichtung. Indem man aus (6) $\sin \vartheta = \frac{S_1 + S_2}{T_1}$ einsetzt, erhält man

$$n'^2 = n_e^2 + (n_0^2 - n_e^2) \frac{(S_1 + S_2)^2}{T_1^2}$$

oder

$$n'^2_e - n_0^2 = (n_e^2 - n_0^2) \left\{ 1 - \frac{(S_1 + S_2)^2}{T_1^2} \right\}.$$

Diese einfache Formel stellt das Verhalten der Kurven dar. Es ist selbstverständlich, daß die Größen S_1 und S_2 hier nur den Sinn einer

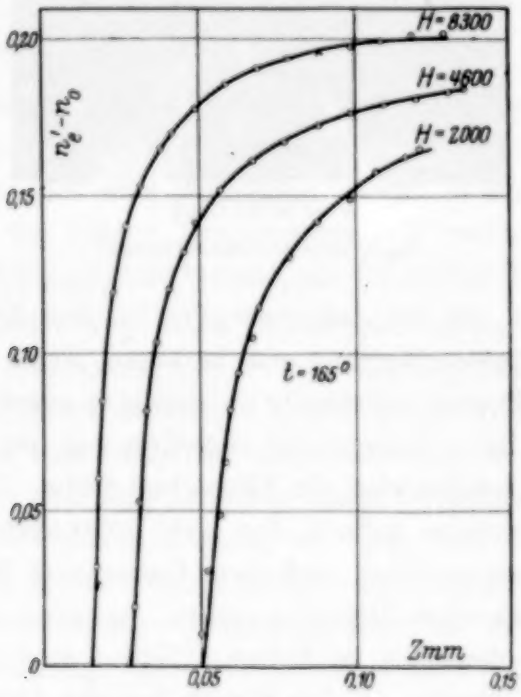


Fig. 8.

mittleren Kraft haben können; S_1 muß mit wachsendem z verschwinden, dagegen bleibt S_2 für alle H bestehen. Man sieht, daß für große und

verschiedene Werte von H der Grenzwert von $n_e' - n_0$ verschieden ausfallen muß. Geht man dagegen von dem Ausdruck (7) aus, so hat man

$$n_e'^2 - n_0^2 = (n_e^2 - n_0^2)\left\{1 - \frac{S_1^2}{(T_1 + T_2)^2}\right\},$$

und der Grenzwert ist für alle H derselbe. Daß die beobachteten Grenzwerte von $n_e' - n_0$ einen reellen Sinn haben, davon haben wir uns auch auf folgende Weise überzeugt. Durch Extrapolation findet man leicht, daß etwa für $H = 30\,000$ dieser Grenzwert die vollständige Orientierung, d. h. den Wert $n_e - n_0$ erreichen muß. Da S_2 mit der Oberflächenschicht in keinem Zusammenhang steht, muß die vollständige Orientierung von der Form des Gefäßes, das die Flüssigkeit enthält, unabhängig sein. In

$H = 30\,000$ Gauß.

Fig. 9. para-Acetoxybenzalazin.

der Tat sieht man auf der Aufnahme (Fig. 9), daß dieselbe Substanz in der Mitte eines Probiergläschens und in einem Felde von 30 000 Gauß zwischen den Polschuhen vollständig durchsichtig geworden ist, also vollständig orientiert ist. Dagegen ist seitwärts von den Pohlschuhen, wo das Magnetfeld schwächer wird, die Flüssigkeit trübe. Der im Magnetfeld orientierte Teil erscheint gelbrot, der nicht orientierte hellgelb gefärbt.

Aus dem Gesagten folgt, daß diese Grenzwerte für $n_e' - n_0$ für die Existenz der Bornschen Dipole sprechen, es wäre aber voreilig, sie für einen Beweis derselben zu halten. Sollte eine nicht vollständige Orientierung der Substanz in der dünnen Schicht doch noch vorhanden sein, so wäre es möglich, sie auf dieselbe Weise, wie es für die Veränderung der Dielektrizitätskonstante im Magnetfeld bei den Versuchen von W. Kast geschieht, zu erklären. Indessen muß man bemerken, daß

bei der hier verwandten Substanz, sobald sie keine homogene Schicht bildet, ein Magnetfeld von 8 bis 10000 Gauß dieselbe nicht aufklärt, sondern trübe macht, was auch auf der Aufnahme (Fig. 9) zu sehen ist; die weiter von den Pohlschuhen entfernten Teile sind fast ebenso durchsichtig wie der innere vollständig orientierte Teil. In der homogen orientierten dünnen Schicht blieb aber das Präparat für alle Feldstärken in allen seinen Teilen vollständig und gleichmäßig klar.

Die Grenze zwischen dem inneren und dem äußeren Teile des Gesichtsfeldes erlaubt die Abhängigkeit der an der Oberfläche entstehenden mittleren Kraft S_1 von der Dicke der Schicht zu berechnen. Da in der Mitte des Präparats S_2 klein gegen S_1 ist, so kann man in der Grenze $S_1 = T_1$ setzen. Macht man für S_1 den Ansatz $S_1 = \frac{A}{z^n}$, wo A eine Konstante ist, und schreibt also:

$$\frac{A}{z^n} = T_1 = 2(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) v H^2,$$

so müssen $\log H$ und $\log z$ linear verbunden sein, was auch tatsächlich beobachtet wird. Für die in der Fig. 7 wiedergegebene Beobachtungsreihe erhält man $n = 3{,}5$. Wie man sieht, nimmt die mittlere Wirkung der Oberflächenschicht für $T = 165^0$ mit wachsender Dicke wie $\frac{1}{z^{3,5}}$ ab. Für tiefere Temperaturen und dieselben Dicken der Schicht z ist diese Wirkung merklich stärker. Sollte in den Versuchen von W. Kast die Oberflächenschicht noch eine Bedeutung haben, so würde es begreiflich, warum man sich für höhere Temperaturen mit wachsenden Feldstärken schneller dem Sättigungspunkt nähert, als für tiefere Temperaturen.

7. Die Cholesterine. Die Cholesterine bilden nach G. Friedel eine Gruppe der Substanzen, die er im anisotrop-flüssigen Zustand als „substances nématiques“ bezeichnet. Sie unterscheiden sich von den anderen, indem sie eine natürliche Aktivität längs der optischen Achse haben. Betrachtet man eine zwischen einem Objektglas und einem Uhrgläschen normal orientierte Schicht, so sieht man zwischen zwei gekreuzten Nicols die dunklen Ringe gleicher Drehung, die sich beim Drehen des Analysators verschieben. Setzt man jetzt die Schicht in ein horizontales Magnetfeld (Fig. 1), so verschwinden die Ringe und es entstehen neue, die sich beim Drehen des Analysators nicht mehr verschieben. Diese letzteren sind Ringe gleichen Gangunterschiedes. Die optischen Achsen in der Normalschicht haben sich offenbar mehr oder weniger nach dem Magnetfeld gerichtet. Bei Cyanbenzalaminozimtsäure-amylester

bleibt die durch das Magnetfeld hervorgerufene Orientierung auch nach dem Ausschalten des Magnetfeldes bestehen. Es ist wahrscheinlich, daß die im Verhältnis zu den anderen „nematischen“ Substanzen viel größere innere Reibung das Wiederkehren zur alten Orientierung verhindert, denn durch einen leichten äußeren Druck und Verschieben des Deckgläschens wird genau, wie bei der Zubereitung, die Normalschicht wieder erhalten.

Eine Normalschicht aus Anisalamino-α-methyl-zimtsäure-akt-amylester zeigt dieselbe Erscheinung, nur aber geht diese Schicht dank der kleinen Viskosität von selbst, d. h. ohne äußere Hilfe in den Normalzustand über. Diese von uns beobachtete Einwirkung des Magnetfeldes auf die Cholesterine gibt eine einfache Erklärung der Beobachtungen von G. Vieth[1]). G. Vieth hat nämlich beobachtet, daß bei diesen Substanzen die magnetische Drehung der Polarisationsebene beim Umkehren des Magnetfeldes nicht nur ihre Vorzeichen ändert, sondern auch der Größe nach variiert. Die Drehung nach rechts war immer größer als die Drehung nach links. Die von G. Vieth untersuchte Substanz hat aber eine natürliche Drehung nach rechts (etwa 5000° auf 1 mm). Eine Schicht von 0,01 bis 0,02 mm Dicke, wie es bei G. Vieth der Fall war, erscheint etwas trübe, die Orientierung ist also nicht vollkommen „normal“. Beim Einschalten des Magnetfeldes wird die nicht vollkommene Orientierung weiter verbessert, also muß die natürliche Aktivität zunehmen. Diese Zunahme wächst mit dem Magnetfeld und ist von der Richtung des Magnetfeldes unabhängig. Das genügt, um die Versuche von G. Vieth zu erklären.

8. Anisotrope Flüssigkeiten in smektischer Phase. Ist die anisotrope Flüssigkeit in einer smektischen Phase, so beobachtet man gewöhnlich keine homogen orientierten Schichten, sondern die für diese Phase typische Erscheinung, die G. Friedel mit dem Namen „Coniques focales“ bezeichnet, oder auch manchmal die sogenannten „Stäbchen“ oder andere nach ihrer Form mehr oder weniger komplizierte Molekülgruppen. Ist die Substanz in der smektischen Phase, so ist kein Einfluß des Magnetfeldes zu beobachten; erhitzt man sie aber bis zum amorphen Zustand und läßt dann langsam abkühlen, so sieht man deutlich den Einfluß des Magnetfeldes. Bei schwächeren Magnetfeldern ($H = 4000$ Gauß) sieht man die „Stäbchen“ und ähnliche Molekülgruppen Ketten bilden, die sich parallel dem Magnetfeld stellen und die dem Bilde, das ein Eisenpulver

[1]) G. Vieth, Phys. ZS. **11**, 526, 1910.

im Magnetfeld einnimmt, ähnlich sind (Aufnahmen 4 und 5, Fig. 10). Zwischen gekreuzten Nicols, die parallel und senkrecht dem Magnetfeld

4. $H = 4000$ Gauß.

5. $H = 4000$ Gauß.

6. $H = 18000$ Gauß.

Fig. 10. para-Azoxyzimtsäure-octhylester.

eingestellt sind, erscheinen sie dunkel; die optischen Achsen sind also parallel dem Magnetfeld gerichtet.

Im stärkeren Magnetfeld (bis 18000 Gauß) beobachtet man beim Übergang aus der amorphen in die smektische Phase kein Auftreten von orientierten Stäbchen und dergleichen, sondern fast die ganze Menge der Substanz richtet sich nach dem Felde ein (Aufnahme 6, Fig. 10). Die ganze Schicht wird homogen orientiert und zwischen gekreuzten Nicols sieht man die Ringe gleichen Gangunterschiedes entstehen, wie es für die nematische Phase der Fall war. Die Orientierung ist gut genug, um mit Hilfe dieser Ringe die Doppelbrechung zu messen; auf diese Weise erhielten wir für verschiedene Dicken z und für p-Azoxyzimtsäure-octylester die folgende Tabelle:

z in mm	0,01596	0,02348	0,03320	0,04320	0,0508	0,0624	0,0740	0,0840	0,0900
$n_e' - n_0$	0,2788	0,2776	0,2787	0,2775	0,2790	0,2787	0,2790	0,02792	0,0787

Die Schicht ist also vollständig parallel orientiert. Beim Ausschalten des Magnetfeldes bleibt die im Magnetfeld entstandene Orientierung bestehen, was wahrscheinlich durch die große innere Reibung dieser Phase bedingt wird[1]).

Herrn Prof D. Rojdestwensky sprechen wir für den uns zur Verfügung gestellten Weissschen Elektromagnet, der uns die Versuche in stärkeren Feldern ermöglichte, unseren besten Dank aus.

Leningrad, Physiko-Technisches Reichslaboratorium, Februar 1927.

[1]) Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in Moskau der Versammlung der russischen Physiker im Dezember 1926 mitgeteilt.

Ein neues Pendel mit unveränderlicher Schwingungszeit.

Von **Max Schuler** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. März 1927.)

Zuerst wird die Bedeutung eines unveränderlichen Pendels für die Astronomie und die Geophysik besprochen. Im Anschluß daran folgt die Beschreibung eines „Ausgleichpendels", bei dem die Schwingungszeit von kleinen Verschiebungen des Aufhängepunktes unabhängig ist. Zugleich wird ein Vorschlag gemacht, wie man die Fehler der Hemmung und der Amplitude ausschalten kann. Dadurch kann die Genauigkeit der Zeitmessung bedeutend erhöht werden.

Die heutige Zeitmessung beruht auf der Drehung der Erde gegen den Fixsternhimmel. Dabei wird stillschweigend vorausgesetzt, daß die Drehgeschwindigkeit der Erde konstant sei. Nun wissen wir aber, daß die Richtung der Erdachse durch meteorologische Einflüsse in der Größenordnung $\pm 7 \cdot 10^{-7}$ schwankt. Diese Unregelmäßigkeiten werden unter dem Namen „Polhöhenschwankungen" zusammengefaßt. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß auch die absolute Größe der Erdrotation in dieser Größenordnung Veränderungen unterworfen ist. Die Astronomen [1]) haben in letzter Zeit darauf hingewiesen, daß Schwankungen der Tageslänge von $1 \cdot 10^{-7}$ die Abweichungen erklären könnten, die bei den Stellungen von Monden und Planeten beobachtet wurden. Andererseits kann man beweisen, daß schon geringe Massenverschiebungen auf der Erde, z. B. Vergrößerung der polaren Eiskappen um 11 m Höhe, solche Schwankungen in der Tageslänge verursachen müssen [2]). Es wäre also von der größten Bedeutung für die Astronomie, eine Uhr zu besitzen, deren Fehler kleiner, also 10^{-7} ist; d. h. der Gang der Uhr müßte auf $^1/_{100}$ sec/dies wenigstens über 10 Jahre genau sein. Während wir in der Längen- und Winkelmessung solche Genauigkeit schon längst erreicht haben, sind wir in der Zeitmessung gewaltig zurück. Unsere besten astronomischen Pendeluhren schwanken in einem Jahre um mehr als $^1/_{10}$ sec/dies. Es ist also von größter Wichtigkeit für die Astronomie, eine Pendeluhr mit möglichst unveränderlicher Pendellänge zu besitzen.

Allerdings hängt die Schwingungszeit einer Pendeluhr auch von der Erdschwere g ab. Bei einer Uhr kann man nie sagen, ob die

[1]) R. T. A. Innes, Union Observatory, Johannesburg 1925, Nr. 65. B. Meyermann, Göttingen, Naturwissenschaften **14**, 247, 1926, Nr. 12. Ernest W. Brown, London, Nature **119**, 200, 1927, Nr. 2988.

[2]) M. Schuler, Göttingen, ZS. f. Geophys. **3**, H. 2, 1927.

Schwankungen des Ganges von Änderungen der Schwere oder von Differenzen der Drehgeschwindigkeit der Erde herrühren. Hat man aber eine große Anzahl Uhren, die über die ganze Erde verteilt sind, so kann ein gleichmäßiges Schwanken aller Uhren gegen die astronomisch gemessene Zeit nur als eine Änderung der Erdrotation gedeutet werden. Hebt sich dagegen eine Uhr oder eine Gruppe von Uhren in derselben Gegend durch eine Gangstörung ab, so ist dies auf eine Schwankung der Schwere zurückzuführen. Damit wäre es möglich, die zeitlichen Schwankungen von g zu messen. Dies wäre von größter Wichtigkeit für die Geophysik, denn man könnte dann wahrscheinlich Erdbeben vorhersagen, da diesen wohl immer eine Störung der Schwere vorausgeht. Aber solche feinen geophysikalischen Messungen sind natürlich nur möglich mit einer Uhr, deren Pendellänge nahezu unveränderlich ist. Bei den Fehlern unserer heutigen Uhren sind aber solche Messungen ganz aussichtslos. Deshalb sei hier ein Vorschlag gemacht, ein invariables Pendel zu bauen, das die nötige Genauigkeit besitzt.

Bei den jetzigen Uhren wird die Pendellänge durch den Abstand des Aufhängepunktes vom Pendelgewicht bedingt. Als Aufhängepunkt rechnet die Biegungsstelle einer dünnen Blattfeder, die das Pendel trägt, und die täglich 43 000 mal hin und her gebogen wird. Wenn wir nun eine Genauigkeit von 10^{-7} verlangen, so müßte diese Biegungsstelle auf $^1/_{10\,000}$ mm ihren Abstand vom Pendelgewicht beibehalten, was natürlich ganz ausgeschlossen ist, denn die Feder wird sich im Laufe der Zeit stets etwas recken und verziehen. Wählen wir zur Pendelaufhängung aber eine Schneide, so wird diese sich abnutzen und niemals auf $^1/_{10\,000}$ mm genau herzustellen sein.

Wollen wir also eine größere Genauigkeit erreichen, so müssen wir das Pendel so bauen, daß seine Schwingungszeit unabhängig ist von kleinen Verschiebungen des Aufhängepunktes. Die Gleichung der Schwingungszeit lautet

$$T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{l}{g}} = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{m\varrho^2 + ma^2}{mga}}.$$

Dabei ist

l = mathematische Pendellänge,

m = Masse des Pendels,

ϱ = Trägheitsradius des Pendels, berechnet für den Pendelschwerpunkt,

a = Abstand des Aufhängepunktes vom Schwerpunkt.

Die mathematische Pendellänge wird also

$$l = \frac{\varrho^2}{a} + a.$$

Wir fragen nun, wann sich l nicht ändert, obwohl sich a ändert. Dann muß der Differentialquotient $\frac{\partial l}{\partial a}$ Null werden.

$$\frac{\partial l}{\partial a} = -\frac{\varrho^2}{a^2} + 1,$$

$\frac{\partial l}{\partial a}$ wird Null für $a = \varrho$. D. h. der Abstand des Schwerpunktes vom Aufhängepunkt muß gleich dem Trägheitsradius sein. Ein solches Pendel hat die mathematische Pendellänge $l = 2\varrho$ und eine Schwingungszeit $T = 2\pi \cdot \sqrt{\frac{2\varrho}{g}}$. Die Schwingungszeit hängt also nur mehr von dem Trägheitsradius des schwingenden Körpers ab und ist in erster Näherung unabhängig von Verschiebungen des Aufhängepunktes [1]). Rechnet man für das Sekundenpendel eine Fehlertabelle, so erhält man folgende Werte:

Verschiebung des Aufhängepunktes	1 mm	0,1 mm
Neues Ausgleichpendel, Gang	0,022 sec/dies	0,0002 sec/dies
Gewöhnliches Uhrpendel, Gang	43,5 sec/dies	4,3 sec/dies

Man sieht aus dieser Tabelle, daß das neue Ausgleichpendel praktisch unabhängig ist von kleinen Verschiebungen des Aufhängepunktes, denn auf 0,1 mm wird man diesen immer festlegen können.

Man kann ein solches Ausgleichpendel leicht dadurch ausführen, daß man ein Zusatzgewicht, das gleich groß ist wie das Pendelgewicht, mit seinem Schwerpunkt in den Aufhängepunkt (A) legt (Fig. 1). Der Schwerpunkt (S) des Pendels fällt dann in die Mitte der Pendelstange. Vernachlässigt man das Trägheitsmoment der Pendelstange und der Gewichte um ihren Schwerpunkt, dann ist $\varrho =$ Abstand $S - A$, also wie verlangt: $\varrho = a$. Man erkennt hier auch leicht die Wirkung des Ausgleichpendels. Solange A mit dem Schwerpunkt des oberen Gewichts zusammenfällt, schwingt das Pendel als ob dieses Gewicht nicht da wäre.

[1]) Als Professor E. Kohlschütter von dieser Arbeit erfuhr, machte er darauf aufmerksam, daß J. Wilsing in Potsdam 1897 einen ähnlichen Gedanken hatte (ZS. f. Instr. **17**, 109 ff., 1897). Wilsing stellte sich die Aufgabe, für Schwerebestimmungen eine Scheibe von 4 cm Radius so anzubohren, daß sich ihre Schwingungszeit möglichst wenig ändert. Er kommt dabei auf ähnliche Gleichungen wie die hier angegebenen. Auf das Uhrpendel hat er aber diesen Gedanken nicht angewandt.

Bei Verschiebungen von A kompensiert dagegen dieses Gewicht den entstehenden Fehler. Da die Schwingungszeit nur mehr von der Länge des Pendelstabes abhängt, auf den die Gewichte fest aufgesetzt sind, so kann die Zeit ebenso genau gemessen werden wie die Länge eines normalen Meterstabes. Selbstverständlich wird man keine Regulierung des Ganges anbringen, sondern den vorhandenen Fehler durch Rechnung berücksichtigen, ebensowenig wie man bei einem Normalmeter die Nullmarke regulierbar macht. Bei der endgültigen Ausführung wählt man besser das obere Gewicht etwas kleiner als das untere, weil dann der Aufhängepunkt unterhalb des oberen Gewichtes fällt. Wie Fig. 2 zeigt, ist dies für die Aufhängung des Pendels günstiger.

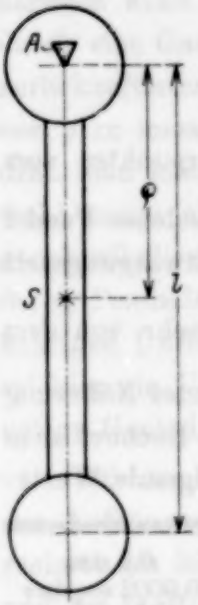


Fig. 1.
Schematische Anordnung des Ausgleichpendels.

Selbstverständlich hat die Wärmedehnung denselben Einfluß wie bei den bisherigen Pendeln, nur daß jetzt der Abstand der beiden Pendelgewichte maßgebend ist. Bei Fig. 2 ist der Pendelstab aus Invarstahl vorgesehen, während die Gewichte aus Messing sind; diese sind auf den Stab so aufgesetzt, daß ihre Wärmedehnung gerade die Wärmedehnung des Invarstahles kompensiert. Da die Kompensation zur Hälfte am oberen und zur Hälfte am unteren Gewicht geschieht, so sind auch Temperaturschichtungen im Pendelraum unschädlich gemacht. Vielleicht ist es aber günstiger, das ganze Pendel mit Gewichten aus einem Stück Invarstahl zu schmieden oder im ganzen aus Quarzglas zu gießen. Die geringe Wärmedehnung dieser Materialien kann man dann rechnungsmäßig berücksichtigen. Die Temperatur im Pendelraum muß zu diesem Zweck fortlaufend auf $0{,}1^0$ genau registriert werden.

Größere Fehler entstehen bei den heutigen Uhren auch durch die Auslösung des Uhrwerks, die das Pendel leisten muß. So werden die jedem Astronomen bekannten Sprünge im Uhrgang fast immer durch Rückwirkungen des Werkes auf das Pendel verursacht, wie der Verfasser selbst durch Messungen festgestellt hat. Diese Fehler kann man nur vermeiden, wenn man das Meßpendel vollständig von jedem Werke befreit und eine getrennte Arbeitsuhr aufstellt, die in normaler Weise mit einem Werk zusammengebaut ist. Das Meßpendel synchronisiert nur das Pendel der Arbeitsuhr mit dem eigenen Gange [1]). Man verwendet

[1]) F. Hope-Jones, Journ. Roy. Soc. of Arts, London 1924, veröffentlicht bereits einen ähnlichen Gedanken.

dazu am besten den photoelektrischen Effekt, indem das Meßpendel beim Durchschlagen der Nullage einen Lichtstrahl abblendet. Dann ist jede Störung des Meßpendels ausgeschlossen. Die Energie zum Antrieb des Meßpendels liefert die Arbeitsuhr, indem sie elektrische Kontakte schließt. Dabei wählt man die Schaltung so, daß der Antrieb des Meßpendels stets genau in der Gleichgewichtslage erfolgt, auch wenn ein geringer Gangunterschied zwischen Meßpendel und Arbeitsuhr vorhanden sein sollte. In Fig. 2 ist *M* ein kleiner Hufeisenmagnet, der oben am Pendel befestigt ist. Er schlägt in der Nullage über Drähte der Spulen *D*, die am Gehäuse befestigt sind. Der Strom der Spulen wird von der Arbeitsuhr im Umkehrpunkt des Pendels so umgepolt, daß stets ein Antrieb über den Magneten auf das Pendel erfolgt. Dieser Antrieb wird nur bei dem Überschlagen der Drahtwindungen durch den Magneten ausgeübt; der Zeitpunkt ist also unabhängig von kleinen Fehlern der Umpolung, und ist nur bedingt von der Stellung des Magneten gegen die Spulen. Wenn die Synchronisierung einmal in jeder Stunde für wenige Minuten eingeschaltet wird, so reicht dies vollkommen, um die kleinen Fehler der Arbeitsuhr zu beseitigen. Dies ist von großer Wichtigkeit, damit die photoelektrische Einrichtung mit den angeschlossenen Verstärkerröhren nicht zu schnell abgenutzt wird. Aber

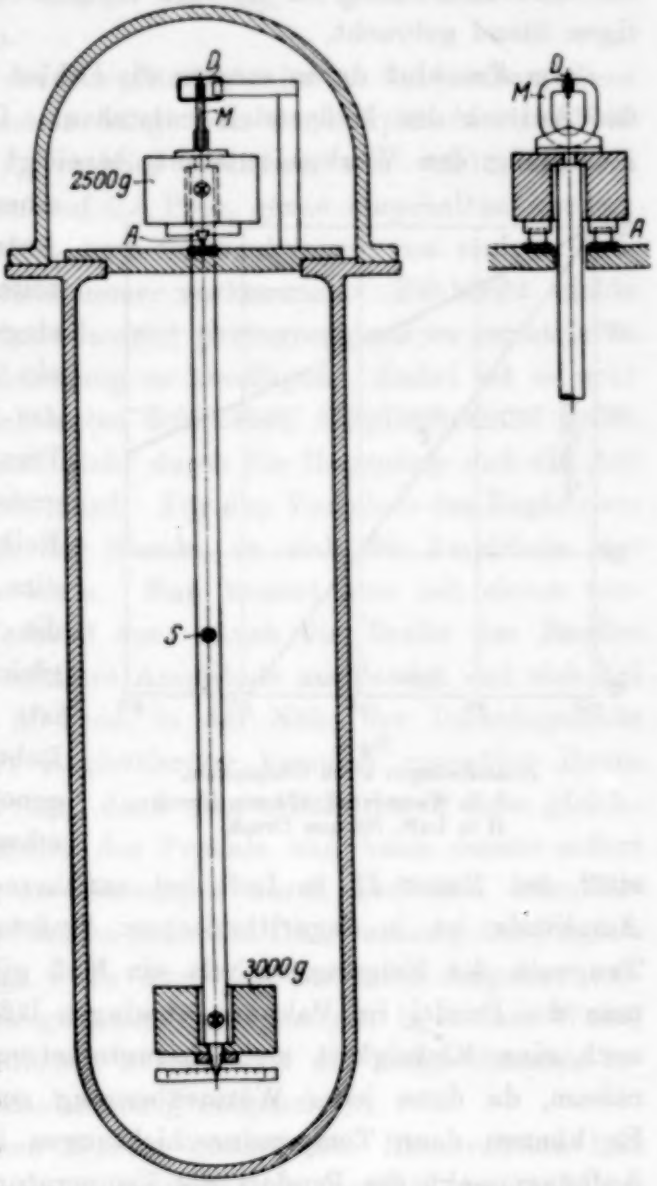


Fig. 2.
Konstruktive Ausführung des Ausgleichpendels.

selbst wenn für mehrere Stunden die Synchronisierung einmal versagen sollte, so schadet dies dem Meßpendel nichts, solange die Arbeitsuhr nicht mehr als 0,4 sec aus dem Gleichtritt fällt. Bei dem Ingangsetzen der Synchronisierung ist sie nach einigen Stunden wieder auf ihren richtigen Stand gebracht.

Im Anschluß daran müssen die Fehler besprochen werden, die durch den Antrieb des Meßpendels entstehen. Da die Reibung, die bei der Auslösung des Werkes entsteht, beseitigt ist, so braucht das Pendel einen entsprechend schwächeren Antrieb. Um auch noch die Luftreibung, die sehr groß ist, zu verringern, setzt man das Pendel in ein gasdichtes Gehäuse (Fig. 2), das man mit Wasserstoff füllt. Dieses Gas hat infolge seines geringen Gewichts eine sehr kleine Reibungskonstante. Man erkennt dies am besten aus Fig. 3, in der die Ausschwingkurve zweier gleicher Rieflerpendel eingetragen ist, welche der Verfasser im Laboratorium von Riefler aufgenommen hat. Bei Kurve I schwingt das Pendel in Wasserstoff, bei Kurve II in Luft bei annähernd gleichem Gasdruck. Die Amplitude ist in logarithmischem Maßstab aufgetragen, so daß die Tangente des Neigungswinkels ein Maß gibt für die Reibung. Wenn man das Pendel im Vakuum schwingen läßt, so kann man die Reibung noch eine Kleinigkeit mehr heruntersetzen. Trotzdem ist dies nicht ratsam, da dann jeder Wärmeübergang zum Pendel abgeschnitten ist. Es können dann Temperaturschichtungen im Pendel auftreten, da der Aufhängepunkt des Pendels die Temperatur des Gehäuses hat, während das Pendelgewicht die mittlere Temperatur früherer Monate beibehält, da hier der Wärmeaustausch fehlt. Jedenfalls ist es bei der Wasserstoffüllung möglich, die Antriebsenergie des Pendels auf $^1/_5$ im Vergleich mit den bisherigen Uhren zu verringern, und damit werden alle Antriebsfehler auf $^1/_5$ herabgesetzt. Trotzdem muß der Antrieb auf $^1/_{400}$ sec genau im Durchschlagpunkt erfolgen, damit man eine Genauigkeit von 10^{-7} bei der Zeitmessung erreicht. Die in Fig. 2 dargestellte elektro-

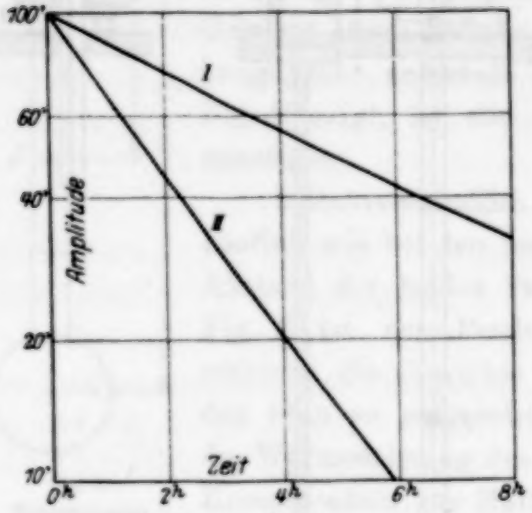


Fig. 3.
Ausschwingen eines Uhrpendels.
I in Wasserstoff, 634 mm Druck;
II in Luft, 700 mm Druck.

magnetische Konstruktion genügt dieser Forderung. Umgekehrt sieht man aus dieser Betrachtung, daß bei einer gewöhnlichen Uhr mit Hemmung die Fehler immer zu groß ausfallen müssen, denn der Antrieb müßte bei der größeren Antriebsenergie auf $^1/_{2000}$ sec genau sein, was man natürlich nicht erreichen kann.

Schließlich bleibt noch der Amplitudenfehler zu besprechen, denn die Schwingungszeit eines Pendels hängt von der Amplitude ab. Will man eine Genauigkeit von $^1/_{100}$ sec/dies erreichen, und wählt man die Amplitude $\pm 1^0$, so muß diese auf 0,3 Proz. genau eingehalten werden. Dies ist natürlich ausgeschlossen, denn Schwankungen von einigen Prozenten werden bei der Amplitude immer vorkommen. Es bleibt nichts anderes übrig, als die Amplitude laufend photographisch zu registrieren und dann den Fehler durch Rechnung zu beseitigen. Dabei ist es sehr günstig, daß der Amplitudenfehler bei dem neuen Ausgleichpendel genau den theoretischen Wert hat, und nicht durch die Hemmung und die Art der Pendelaufhängung beeinflußt wird. Für den Vorschub des Registrierfilms reichen sicher 2 mm in der Stunde, da sich die Amplitude des Pendels nicht schnell ändern kann. Man kommt also mit einem verhältnismäßig kurzen Registrierband aus. Auch die Breite des Bandes bleibt gering, wenn man die mittlere Amplitude ausblendet und sich bei der Registrierung auf etwa 20 Proz. in der Nähe der Umkehrpunkte beschränkt. Die Kosten der Registrierung kommen gegenüber ihrem großen Nutzen gar nicht in Frage, denn man erhält durch diese gleichzeitig eine fortlaufende Kontrolle des Pendels und kann daraus sofort jeden Fehler im Antrieb, sowie Störungen durch Erdbeben oder Erschütterungen erkennen. Eine solche dauernde Überwachung des Pendels ist aber unbedingt notwendig, wenn man sich auf seine Angaben verlassen will. Einzelne Ablesungen am Tage genügen in keiner Weise, denn die Störungen durch Erdbeben können sich auf einige Stunden beschränken und so leicht der Beobachtung entgehen [1]).

Durch die hier in kurzen Worten geschilderte Konstruktion läßt sich ein neues Pendel schaffen, mit welchem sich die Zeit etwa zehnmal genauer als mit den bisherigen Uhren messen läßt, was den heutigen Ansprüchen der Astronomie und Geophysik genügen dürfte. Um aber die Genauigkeit dieses Pendels auch voll ausnutzen zu können, ist es notwendig, dieses auf $^1/_{1000}$ sec ablesen und mit Uhren in anderen Erdteilen vergleichen zu können. Die Möglichkeit hierzu, an die vor

[1]) Hans Kienle, Untersuchung über Pendeluhren, Neue Annalen der Kgl. Sternwarte zu München, 5. Bd., Heft 2, S. 81.

25 Jahren niemand zu denken wagte, bietet uns heute die drahtlose Telegraphie. Man vergleicht den Stand der Uhren mit den Zeitsignalen, wobei der Fehler des Zeitsignals selbst herausfällt. Die Chronographen und Zeitrelais müssen natürlich entsprechend verfeinert werden; dies macht aber mit den Mitteln der heutigen Elektrotechnik keine Schwierigkeiten. Die Genauigkeit der astronomischen Zeitbestimmung hat sich allerdings in den letzten Jahrzehnten nur wenig erhöht. Man erreicht hier kaum $^1/_{100}$ sec. Das genügt aber völlig für die Kontrolle der Uhren, denn die Erdrotation kann sich nur langsam ändern, und es genügt, wenn die astronomischen Zeitbestimmungen alle 10 Tage gemacht werden. Damit ergibt sich aber auch hier eine Genauigkeit von etwa $^1/_{500}$ sec für den einzelnen Tag.

Ist erst ein genaues Pendel zur Zeitmessung geschaffen, dann können sicher damit wichtige Ergebnisse sowohl in der Astronomie wie in der Geophysik erzielt werden.

Beitrag zu einer wellenmechanischen Theorie der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen.

Von **G. Wataghin** in Turin.

(Eingegangen am 12. März 1927.)

Die Duanesche Theorie der unendlichen Gitter wird vom Standpunkte der Schrödingerschen Quantenmechanik behandelt. Für endliche lineare und Raum-Gitter ergibt sich die richtige Intensitätsverteilung aus einer Annahme über die physikalische Bedeutung des Feldskalars ψ, die von der Schrödingerschen etwas abweicht [1]).

1. Die Beugung der Röntgenstrahlen an Kristallgittern und die sogenannten Fraunhoferschen Beugungserscheinungen im optischen Gebiete liefern ein lehrreiches Beispiel für die Anwendung der Schrödingerschen Wellenmechanik. Die sehr einfache, an W. Duane [2]), A. Compton [3]), P. Epstein und P. Ehrenfest [4]) anknüpfende Behandlung dieser Erscheinungen wird uns zeigen, wie unter Umständen die Schrödingersche Theorie auf makroskopische Gebilde (Gitter) angewandt werden kann.

Zunächst sei der Fall eines unendlich ausgedehnten Raumgitters vom translatorischen Typus betrachtet. Dies sei in bezug auf ein kartesisches Koordinatensystem mittels der Koordinaten $q_1 q_2 q_3$ eines Atoms und der drei „Translationen" $a_1 a_2 a_3$ (Atomabstände oder Kanten der Elementarzellen, zu denen die Achsen parallel gewählt sind) festgelegt. In üblicher Weise können wir die Rotationen des Gitters als verboten ansehen [5]) und dies als ein System mit drei Freiheitsgraden betrachten. Die Lagenkoordinaten seien $q_1 q_2 q_3$. Die potentielle Energie kann gleich Null gesetzt sein. Die kinetische Energie bezeichnen wir mit

$$E = \tfrac{1}{2} m (\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2 + \dot{q}_3^2).$$

Die Schrödingersche Schwingungsgleichung nimmt für unser System die einfache Form an:

$$\Delta u + \frac{8\pi^2}{h^2} E . u = 0 \qquad (1)$$

---

[1]) Ein Teil dieser Untersuchung wird demnächst in Nuovo Cim. veröffentlicht.

[2]) Proc. Nat. Acad. Amer. **9**, 158, 1923.

[3]) Ebenda S. 359, 1923.

[4]) Ebenda **10**, 133, 1924.

[5]) Zwar betont Schrödinger (Ann. d. Phys. **79**, 720, 1926), daß in der Undulationsmechanik dies keineswegs gestattet ist, doch scheint uns die Erwägung, daß für unendliche Gitter die Trägheitsmomente unendlich sind, wie auch die Erfolge der nachstehenden Rechnungen, diese Verfahren zu rechtfertigen.

oder[1]):

$$\frac{\partial^2 u}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial q_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial q_3^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} m E u = 0. \tag{1'}$$

Als die natürlichste Randbedingung (für das unendliche Gitter) benutzen wir die Periodizitätseigenschaft

$$u(q_i + n_i a_i) = u(q_i) \tag{2}$$

(mit ganzzahligen n_i), die schon in der oben zitierten Duane-Comptonschen Theorie der Beugung vorkommt.

Die Eigenwerte E_n und Eigenfunktionen u_n der (1) sind wohl bekannt. Man setzt $u = u_1(q_1) \cdot u_2(q_2) \cdot u_3(q_3)$, und man erhält sofort aus (1') folgende Gleichungen:

$$\frac{d^2 u_l}{d q_l^2} + \frac{8\pi^2}{h^2} m E_l u_l = 0, \quad l = 1, 2, 3 \tag{3}$$

$$E_1 + E_2 + E_3 = E.$$

Die Lösungen von (3) sind:

$$u_l = C_l \cos\left(2\pi \frac{\sqrt{2 m E_l}}{h} q_l + \vartheta_l\right).$$

Hier können noch die Werte von C_l mittels der bekannten „normierenden" Bedingung bestimmt sein.

Aus der Periodizitätseigenschaft (2) ergeben sich jetzt direkt die „partiellen" Eigenwerte und Eigenfunktionen. Die Eigenwerte E_{ln} sind durch folgende Bedingung festgelegt:

$$\frac{1}{h} \cdot \sqrt{2 m E_{ln}} \cdot a_l = n_l \quad (n_l = 1, 2, 3, \ldots),$$

wo n_l ganzzahlig ist. Man kann auch schreiben:

$$p_{ln} = m \dot{q}_{ln} = \sqrt{2 m E_{ln}} = n_l \frac{h}{a_l} \tag{4}$$

oder auch:

$$E_{ln} = \frac{p_{ln}^2}{2m} = \frac{n_l^2 h^2}{a_l^2}. \tag{4'}$$

Die Eigenfunktionen ergeben sich nun in der Gestalt:

$$u_{n_1 n_2 n_3} = u_{1 n_1} u_{2 n_2} u_{3 n_3},$$

$$u_{ln} = C_{ln} \cos\left(2\pi n_l \frac{q_l}{a_l} + \vartheta_l\right). \tag{5}$$

Die Quantenbedingung (4) erscheint paradox: ist sie für ein Inertialsystem gültig, so kann sie nicht für alle anderen gelten. Wir müssen

[1]) Da das Linienelement die Form $ds^2 = m(dq_1^2 + dq_2^2 + dq_3^2)$ hat.

uns also von vornherein ein ausgezeichnetes Bezugssystem wählen, in dem (4) schon erfüllt ist. Dieser Umstand ist offenbar mit der Tatsache verbunden, daß nach der Duane-Comptonschen Methode die Translationsbewegung gequantelt wird.

Die Bedingungen (4) unterscheiden sich nicht von denen, die Compton[1]) aus der Bohr-Sommerfeldschen Theorie hergeleitet hat. Es genügt also jetzt, zu den obigen Betrachtungen noch die Lichtquantenhypothese hinzuzufügen, um aus (4), genau wie bei Duane und Compton, die Laueschen Interferenzbedingungen zu erhalten. In der Tat liefert uns der Impulserhaltungssatz:

$$\left.\begin{aligned} \frac{h\nu}{c}(\alpha - \alpha_0) &= (n_1' - n_1)\frac{h}{a_1}, \\ \frac{h\nu}{c}(\beta - \beta_0) &= (n_2' - n_2)\frac{h}{a_2}, \\ \frac{h\nu}{c}(\gamma - \gamma_0) &= (n_3' - n_3)\frac{h}{a_3}. \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Das sind aber eben die Laueschen Gleichungen.

2. P. Epstein und P. Ehrenfest[2]) haben eine Erweiterung der Duaneschen Theorie der Beugung für den Fall von endlichen Gittern vorgeschlagen, die auf dem Korrespondenzprinzip und auf einigen anderen Annahmen beruht. Diese Forscher benutzen folgende bemerkenswerte Ableitung der klassischen Intensitätsverhältnisse für endliche Gitter.

Man kann ein beliebiges lineares Gitter mittels der Funktion $\varrho(x)$, wo $\varrho(x)$ die Dichte der Beugungszentren in der Umgebung des Punktes x ist, definiert denken. Dann ist es immer möglich, die zunächst beliebige Funktion $\varrho(x)$ mit Hilfe des Fourierschen Integrals spektral zu zerlegen:

$$\varrho(x) = \int_0^\infty A(\omega)\cos 2\pi\omega x\, d\omega + \int_0^\infty B(\omega)\sin 2\pi\omega x\, d\omega, \tag{7}$$

$$A(\omega) = 2\int_{-\infty}^{+\infty}\varrho(t)\cos 2\pi\omega t\, dt, \quad B(\omega) = 2\int_{-\infty}^{+\infty}\varrho(t)\sin 2\pi\omega t\, dt \tag{7'}$$

Betrachtet man nun das unendliche sinusförmige lineare Gitter:

$$\sigma(x) = A(\omega)\cos 2\pi\omega x = A\cos 2\pi\frac{x}{a}, \tag{8}$$

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

wo $a = \frac{1}{\omega}$ die „Periode" ist, so ergibt sich [wenn man klassisch rechnet[1])], daß dies ein sehr einfaches Beugungsspektrum liefert; man erhält nämlich nur das Spektrum erster Ordnung, welches die Bedingung

$$\alpha - \alpha_0 = \pm \frac{\lambda}{a} = \pm \omega \lambda \tag{9}$$

erfüllt. Die Intensität in diesem Spektrum ist dem Quadrat des Maximums A der Dichte $\sigma(x)$ proportional[2]).

Führen wir nun die Annahme ein, daß die Superposition der Gitter (8) eine Beugungserscheinung liefert, welche aus der einfachen Überlagerung der von den einzelnen Gittern (8) erzeugten Spektren entsteht[3]), so ergeben sich aus (7), (7') und (9) fast unmittelbar die gewöhnlichen Intensitätsformeln für gebeugte Strahlung. So können wir z. B. in dem Falle eines Gitters mit N Öffnungen, deren Breite $2b$ und deren gegenseitiger Abstand d ist, setzen:

$$\varrho(x) = c \text{ für } n d - b \leqslant x \leqslant n d + b,$$
$$\varrho(x) = 0 \text{ für alle anderen Werte von } x,$$

wo

$$n = -m, \quad -(m-1), \ldots -1, 0, 1, \ldots (m-1), m$$

und

$$2m + 1 = N$$

ist.

Dann ergibt sich aus (7'):

$$B(\omega) = 0$$

$$A(\omega) = \sum_{-m}^{m} 2 \int_{n d - b}^{n d + b} c \cos 2\pi \omega t \, dt = 2bc \frac{\sin 2\pi \omega b}{2\pi \omega b} \frac{\sin N \pi \omega d}{\sin \pi \omega d}. \tag{10}$$

Da aber, nach oben Gesagtem, jedes Elementargitter nur in der Richtung (9) ein starkes und enges Beugungsmaximum hat und die zugehörige Intensität mit $A^2_{(\omega)}$ proportional ist (während die Intensität in allen anderen Richtungen unendlich klein ist), so folgt aus (9) und (10), daß

---

[1]) Der Wechsel des Vorzeichens in $\sigma(x)$ kann folgendermaßen gedeutet werden: Für $\sigma(x) < 0$ ist die Beugung mit einer Zunahme der Phase um π verbunden. Das Gitter (8) kann z. B. für elektrische Wellen, aus positiven und aus negativen Ladungen aufgebaut sein, wobei natürlich $\sigma(x)$ als mittlere Dichte zu denken ist.

[2]) Über den Beweis siehe Proc. Nat. Acad. Amer. **10**, 133, 1926; Epstein und Ehrenfest stützen sich dabei auf die Annahme, daß jedes Element dx des Gitters (8) zu der gesamten Amplitude des Lichtvektors einen Beitrag liefert, der zu $\sigma(x) \cdot e^{i \frac{2\pi}{\lambda} x (\alpha - \alpha_0)} dx$ proportional ist.

[3]) Diese Annahme ergibt sich in der klassischen Optik als eine Folge der Grundprinzipien.

die Intensität des gesamten Beugungsspektrums in der Richtung α, als Funktion von $\omega = \pm \frac{\alpha - \alpha_0}{\lambda}$ gedacht, proportional zu:

$$\left[\frac{\sin\left(2\pi\frac{\alpha-\alpha_0}{\lambda}b\right)}{2\pi\frac{\alpha-\alpha_0}{\lambda}b}\right]^2 \cdot \left[\frac{\sin\left(N\pi\frac{\alpha-\alpha_0}{\lambda}d\right)}{\sin\left(\pi\frac{\alpha-\alpha_0}{\lambda}d\right)}\right]^1 \tag{11}$$

wird, in voller Übereinstimmung mit der klassischen Formel.

3. Wir werden nun versuchen, die Intensitätsverteilung in Beugungsspektren auf Grund der Schrödingerschen Theorie zu erklären. Zu diesem Zwecke genügt es nach Obigem, die klassischen Ergebnisse für das sinusförmige Gitter (8) auf dem quantentheoretischen Wege zu gewinnen.

Daher beginnen wir mit der Betrachtung der Wirkung auf ein solches Gitter (8) einer einfallenden ebenen Welle von der Frequenz ν. Trifft ein Lichtquant auf ein Atom des Gitters, so hat es eine gewisse Wahrscheinlichkeit, in einer bestimmten Richtung abgelenkt zu werden. Dabei ist diese Wahrscheinlichkeit keineswegs durch die innere Beschaffenheit des beugenden Atoms bedingt, vielmehr hängt sie lediglich von der Anordnung der Beugungszentren im Gitter ab, da die Intensitätsverteilung im Beugungsspektrum in keinem direkten Zusammenhang mit der Natur der Gitteratome steht, wohl aber mit der Konstitution des Gitters. Gerade dieses sehr bemerkenswerte Verhalten erlaubt uns, das Gitter durch die Funktion $\sigma(x)$ allein zu definieren.

Das Beugungsspektrum entsteht aus der Zusammenwirkung aller Atome des Gitters. Nun ist aber der Betrag, den ein Atom zu dem Spektrum liefert, wesentlich nur von der Lage dieses Atoms in dem Gitter abhängig. Alle Atome, deren Abszissen x die Form $x = q + na$ haben (wo n ganzzahlig ist), sind in diesem Sinne einander völlig äquivalent. Dabei bilden sie ein lineares Punktgitter von dem Typus, welcher in § 1 betrachtet ist. Wir bezeichnen diese Gitter mit G und wollen sie als elementare Bestandteile unseres sinusförmigen Gitters (8) betrachten. Das Gitter (8) entsteht, indem man für jedes Intervall dq eine Anzahl $\sigma(q)\,dq$ von Gittern G nimmt und q zwischen den Grenzen 0 und a variieren läßt.

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen der Gitter G ergeben sich, genau wie in § 1, von der Form:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{2ma^2}, \qquad u_n = c_n \cos\left(2\pi n\frac{q}{a} + \vartheta_n\right).$$

Folglich hat der Feldskalar ψ die Gestalt:

$$\psi = \sum_n c_n \cos\left(2\pi n \frac{q}{a} + \vartheta_n\right) e^{2\pi i \frac{E_n}{h} t}.$$

Bilden wir den Ausdruck $\psi\bar{\psi}$[1]):

$$\psi\bar{\psi} = \sum_{n\,n'} c_n c_{n'} \cos\left(2\pi n \frac{q}{a} + \vartheta_n\right) \cos\left(2\pi n' \frac{q}{a} + \vartheta_{n'}\right) e^{2\pi i \frac{E_{n'} - E_n}{h} t}, \quad (12)$$

so ergibt sich die Amplitude der Schwebung (von der Frequenz: $\nu_{n'} - \nu_n = \frac{E_{n'} - E_n}{h}$), die dem Übergange vom n^{ten} zu dem n'^{ten} Quantenzustande des Gitters [also dem Spektrum $(n' - n)^{\text{ter}}$ Ordnung] entspricht, gleich:

$$c_n c_{n'} \cos\left(2\pi n \frac{q}{a} + \vartheta_n\right) \cos\left(2\pi n' \frac{q}{a} + \vartheta_{n'}\right). \quad (13)$$

Schrödinger hat folgende Deutung des Feldskalars ψ vorgeschlagen: „$\psi\bar{\psi}$ ist eine Art Gewichtsfunktion im Konfigurationenraum des Systems. Die wellenmechanische Konfiguration des Systems ist eine Superposition vieler, streng genommen, aller kinematisch möglichen punktmechanischen Konfigurationen. Dabei steuert jede punktmechanische Konfiguration mit einem Gewicht zur wahren wellenmechanischen Konfiguration bei, welches eben durch $\psi\bar{\psi}$ gegeben ist[2])." Wir vermuten, daß diese Deutung, wenigstens für unsere Gitter und allgemeiner für „makroskopische Systeme", abgeändert sein kann und muß[3]). Und zwar wollen wir versuchsweise eine Methode, die zur richtigen Intensitätsverteilung in Beugungsspektren führt, angeben. Wir denken uns dazu unser Gitter (8) in einfache Bestandteile, die Punktgitter G zerlegt, und führen folgende Annahme ein: Die Ausdrücke (12) stellen die Gewichte, mit welchen jedes einzelne Gitter G in die ganze Konfiguration eingeht, dar. Diese Annahme können wir folgendermaßen präzisieren: Wir vermuten, daß jeder einzelne Ausdruck (13) die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs (n, n') für das Elementargitter G darstellt. Da aber alle Gitter G miteinander starr verbunden sind und der Übergang eines von ihnen einen gleichen

---

[1]) Wo ψ die zu ψ konjugiert-komplexe Funktion ist.

[2]) Ann. d. Phys. **81**, 135, 1926.

[3]) Da z. B. für das Gitter (8): Einerseits sind alle kinematisch möglichen Zustände a priori gleich wahrscheinlich, und andererseits vermögen die Ausdrücke $\psi\bar{\psi}$ keine Rechenschaft von der inneren Beschaffenheit des Gitters (außer der Periodizität) zu geben, können also auch keine Erklärung des besonderen optischen Verhaltens liefern.

Übergang von allen anderen bedingt, so ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs (n, n') für das sinusförmige Gitter (8) der Summe der Einzelwahrscheinlichkeiten (13) gleich; also ist sie durch

$$I_{nn'} = \int_0^a \sigma(q)\, c_n\, c_{n'} \cos\left(2\pi n \frac{q}{a} + \vartheta_n\right) \cos\left(2\pi n' \frac{q}{a} + \vartheta_{n'}\right) dq \quad (14)$$

gegeben. Man ersieht unmittelbar, daß

$$\left.\begin{aligned} I_{nn'} &= 0, \quad \text{wenn} \quad |n' - n| \neq 1 \\ \text{und} \qquad I_{nn'} &= kA, \quad \text{wenn} \quad |n' - n| = 1 \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

ist, d. h. es haben nur solche „Quantensprünge" für das sinusförmige Gitter (8) eine von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit, für welche die Impulse nach (4) und (15) sich um h/a ändern. Dies ist aber nach (6) mit dem klassischen Ergebnisse, daß ein sinusförmiges Gitter nur das Spektrum erster Ordnung liefert, gleichwertig.

Die noch zu beweisende Proportionalität des Intensitätsmaximums mit dem Quadrate der „Amplitude" A ergibt sich jetzt fast unmittelbar aus folgenden Betrachtungen. Wird ein Gitteratom von einem Lichtquant getroffen, so hat dies letztere die Wahrscheinlichkeit $I_{n,\,n+1} + I_{n,\,n-1}$ abgebeugt zu werden (falls das Gitter im Augenblick des Stoßes in dem n^{ten} Zustande sich befand). Diese Wahrscheinlichkeit ist nach (15) mit A proportional. Nun aber ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Lichtquant ein Beugungszentrum stoße, seinerseits der Anzahl der Gitteratome und also auch A proportional. Folglich ergibt sich die Anzahl der gebeugten Quanten proportional A^2. Dies Ergebnis stimmt auch mit den allgemeinen Betrachtungen von de Broglie[1]) völlig überein. Mithin ist alles, was für eine Quantentheorie der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen nötig war, bewiesen. Alle Intensitätsformeln vom Typus (11) für optische und Kristallgitter ergeben sich jetzt leicht nach der Epstein-Ehrenfestschen Methode.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, daß ich mir dessen wohl bewußt bin, wieviel Willkür in der vorgeschlagenen Deutung der Beugung enthalten ist. Dies steht natürlich in engem Zusammenhange mit dem Umstande, daß bisher eine anschauliche und einer Prüfung fähige Erklärung des physikalischen Wesens des Schrödingerschen Feldskalars ψ noch fehlt.

Turin, den 10. März 1927.

[1]) C. R. **183**, 447, 1926; **184**, 321, 1926.

Bemerkungen über Quantenstatistik.

Von **D. Iwanenko** und **L. Landau** in Leningrad.

(Eingegangen am 12. Februar 1927.)

Es wird gezeigt, daß es keine hinreichenden Gründe für die Aufstellung der Diracschen Statistik gibt. Der Ansatz von Planck ist vielleicht der einzige, der bei konsequenter Anwendung die richtige Strahlungsformel ergibt.

§ 1. Für ein System, das aus zwei gleichartigen, beliebig stark gekoppelten Teilen (z. B. zwei Elektronen im Heliumatom) besteht, ist die Schrödingersche Gleichung symmetrisch in bezug auf die Koordinaten der beiden Teile. Im Bereich des diskreten Termspektrums entspricht jedem Eigenwert im allgemeinen nur eine einzige Eigenfunktion (die Entartung nehmen wir als aufgehoben an). Wegen der Symmetrie der Wellengleichung ergibt die Vertauschung der Koordinaten beider Teilsysteme wieder eine Lösung. In Anbetracht der Linearität der Gleichung können wir behaupten:

$$\psi(1;2) = a\,\psi(2;1) \tag{1}$$

(1, 2 bezeichnen die Koordinaten des ersten bzw. zweiten Systems, a ist eine noch unbestimmte Konstante).

Setzen wir „2“ anstatt „1“ und umgekehrt, so folgt:

$$\left.\begin{aligned} \psi(2;1) = a\,\psi(1;2) = a^2\,\psi(2;1) \\ a^2 = 1; \qquad a = \pm 1. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Es gibt also zwei Arten von Eigenfunktionen, symmetrische ($a = +1$) und antisymmetrische ($a = -1$). Da jede physikalische Größe (Funktion „F_{sym}“) in den Koordinaten der beiden Systeme symmetrisch sein muß, so interkombinieren die ihnen entsprechenden Eigenwerte nicht:

$$\left(\int F_{sym}\,\psi_{sym}\,\bar{\psi}_{ant}\,d\tau = 0\right).$$

Diese Resultate wurden von Heisenberg[1]) als erste Annäherung gefunden; wir sehen jedoch, daß sie auch in beliebiger Annäherung gelten. Die Verallgemeinerung auf mehrere Systeme ergibt eine Reihe nicht interkombinierender Eigenfunktionen, darunter symmetrische und antisymmetrische und andere, welche entarteten Eigenwerten entsprechen.

§ 2. In seiner unlängst erschienenen Arbeit[2]) schlägt Dirac vor, aus allen Lösungen der Schrödingerschen Gleichung nur antisymmetrische

---

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **38**, 411, 1926; siehe auch W. Wigner, ZS. f. Phys. **40**, 492, 1927.

[2]) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 661, 1926; siehe auch E. Fermi, ZS. f. Phys. **36**, 902, 1926; R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A) **113**, 432, 1926; W. Heisenberg, l. c.; W. Wigner, l. c.

auszuwählen. Die Notwendigkeit dieser Annahme begründet er durch Paulis Verbot äquivalenter Bahnen. Dasselbe besagt aber nur folgendes[1]): Es gibt im Atom keine zwei Elektronen, für welche alle vier Quantenzahlen gleich sind. Die Verallgemeinerung dieses Prinzips auf eine andere Gesamtheit der Quantenzahlen erscheint zweifelhaft. Es kann z. B. das Heliumspektrum aus antisymmetrischen Eigenfunktionen (im Sinne von drei Quantenzahlen für jedes Elektron) nicht konstruiert werden, vielmehr ist man genötigt, auch symmetrische zu gebrauchen [Parhelium][2]). In allen Fällen, wo das rotierende Elektron nicht berücksichtigt wird, findet das Paulische Prinzip keine Anwendung; es ist daher für die allgemeinen Probleme der Statistik nicht von Bedeutung.

Wir glauben daher, daß die Diracsche Begründung der „antisymmetrischen" Statistik nicht stichhaltig ist; eine Auswahl der Lösungen steht außerdem im Widerspruch mit den Grundlagen der Wellenmechanik.

§ 3. Für die Aufstellung einer konsequenten Statistik muß berücksichtigt werden, daß wir es in der Wellenmechanik schon mit einer Statistik zu tun haben, denn sie ergibt nur Mittelwerte über eine Menge gleichartiger Systeme (die Einführung stationärer Zustände ist keineswegs notwendig). Das Ziel einer Quantenstatistik soll also die Bestimmung der Größen $|a_n|^2$ in $\psi = \Sigma a_n \psi_n$ sein.

Die Betrachtungen Einsteins, in die Wellenmechanik übertragen, zeigen, daß der Plancksche Ansatz

$$|a_n|^2 : |a_m|^2 = e^{-\frac{E_n}{KT}} : e^{-\frac{E_m}{KT}} \tag{3}$$

wirklich zur richtigen Strahlungsformel führt. Alle anderen Formen der Quantenstatistik ergeben die Plancksche Strahlungsformel bestenfalls nur bei der Anwendung von speziellen Vorstellungen (Lichtquanten in der Boseschen Statistik), welche in gewissem Sinne der Wellenmechanik widersprechen.

Es sei uns gestattet, an dieser Stelle Herrn Professor V. Bursian für manche wertvollen Bemerkungen und das Durchsehen des Manuskripts herzlich zu danken.

Leningrad, Februar 1927.

Nachtrag bei der Korrektur. Inzwischen ist eine dieselbe Frage berührende Notiz von P. Ehrenfest (Nature und Naturwiss., Februar 1927) erschienen. Herr Ehrenfest meint, die physikalischen Gründe für die Erweiterung des Paulischen Verbots im Prinzip der

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765. 1925.
[2]) W. Heisenberg, l. c.

Undurchdringlichkeit der Moleküle zu finden. Ehrenfest fordert das Nullwerden von ψ als Bedingung der Undurchdringlichkeit. Schon das erste Beispiel der Wand des Gefäßes zeigt uns, daß diese Bedingung nicht notwendig ist, und in diesem Falle durch $\frac{\partial \psi}{\partial n} = 0$ ersetzt werden muß. Es soll nämlich nicht die „Dichte“ ($\varrho = \psi\bar{\psi}$), sondern die Normalkomponente der „mittleren“ Geschwindigkeit am Rande verschwinden. Die letzte Forderung ergibt unter Berücksichtigung von

$$\varrho\, \mathfrak{v} = \frac{h}{2\,i\,m}\,(\bar{\psi}\,\mathrm{grad}\,\psi - \psi\,\mathrm{grad}\,\bar{\psi})\,^{1})$$

$$\mathfrak{v} = \frac{h}{2\,i\,m}\left(\frac{\mathrm{grad}\,\psi}{\psi} - \frac{\mathrm{grad}\,\bar{\psi}}{\bar{\psi}}\right)^{1})$$

oder für die Normalkomponente

$$V_n = \frac{h}{2\,i\,m}\left(\frac{1}{\psi}\,\frac{\partial \psi}{\partial n} - \frac{1}{\bar{\psi}}\,\frac{\partial \bar{\psi}}{\partial n}\right),$$

woraus die obere Relation folgt. Die „Diagonalforderung“ von Ehrenfest ist also unhaltbar; sie widerspricht vielmehr den elementaren Ausführungen der Wellenmechanik. Zum Beispiel ist im Falle des Wasserstoffatoms ψ (0, 0, 0) (Koordinatenursprung!) nicht immer gleich Null. Sind doch die Elektronen und Protonen mehr „durchdringlich“ als Moleküle?

Die Verhältnisse werden noch klarer, wenn wir die Ehrenfestschen Überlegungen auf den Fall von zwei Molekülen mit verschiedenen Massen anwenden. Die allgemeine Lösung der Schrödingerschen Gleichung ist dann

$$\psi(x, x') = \sum_{n\,m} a_{n\,m}\,\chi_n(x)\,\chi'_m(x')\,e^{-\frac{i}{h}(\varepsilon_n + \varepsilon'_m)t},$$

wo χ_n, ε_n und χ'_m, ε'_m die Eigenfunktionen bzw. Eigenwerte für die zwei Moleküle darstellen. Hier sind im allgemeinen wegen der Ungleichheit der Massen alle Terme einzig (keine Entartung). Die Bedingung $\psi(x, x) = 0$ führt zu $a_{n\,m} = 0$ bei beliebigen n und m oder stets $\psi = 0$! Die Moleküle von verschiedenen Massen können also in demselben Gefäß nicht koexistieren! Oder man müßte annehmen, daß die kleinste Massendifferenz die Moleküle für einander durchdringlich macht; das wäre wohl wunderbar! Zum Schluß wollen wir bemerken, daß die Undurchdringlichkeitsbedingung schon wegen der angenommenen Punktförmigkeit der Moleküle identisch erfüllt ist[2]).

[1]) Siehe E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926.

[2]) Inzwischen hat Ehrenfest selbst (Naturw., März 1927) seine Betrachtungen zurückgenommen.

Über neue Apparaturen zur Messung der durchdringenden Strahlung.

Von **G. Hoffmann** in Königsberg i. Pr.

(Eingegangen am 29. März 1927.)

Der Einfluß der Schweidlerschen Schwankungen des Reststromes auf die Meßgenauigkeit wird diskutiert. Für den Fall, daß der Reststrom wesentlich durch α-Strahlung bedingt ist, läßt sich eine einfache Formel angeben, nach der aus Größe der Restionisation, Größe des Volumens der Ionisationskammer und Summationsdauer der Einzelmessung die mittlere Schwankung berechnet werden kann. Durch Verkleinerung der Wandstrahlung des Ionisationsgefäßes — Gitteranordnung — und Vergrößerung des wirksamen Volumens wird eine sehr erhebliche Genauigkeitssteigerung der Messung erzielt. Über die Leistungsfähigkeit einer nach diesen Prinzipien gebauten Apparatur vergleiche die folgende Arbeit von E. Steinke.

Weitere Fortschritte auf dem Gebiet der Erforschung der durchdringenden Strahlung sind wesentlich gebunden an Verbesserungen der Meßapparate. Besonders zur Klärung der Frage der zeitlichen Schwankungen der Höhenstrahlung, die im Vordergrunde des Interesses steht, ist es notwendig, die durch die Apparatur für sich bedingten Schwankungen auf ein Minimum zu reduzieren und die Größe der übrigbleibenden Restschwankung genau zu kennen und zu berücksichtigen.

Mit der von mir kürzlich [1]) beschriebenen Apparatur gelingt es, die durchdringende Strahlung mit einem mittleren Fehler des Mittelwertes von etwa $\pm 0{,}005\,\mathrm{I}$ (Ionen/ccm sec) zu messen. Für die Einzelmessung wurden Summationen über je eine Stunde angewandt. Die aus etwa 7 Stunden eines Beobachtungstages gewonnenen Zahlenwerte wurden zu einem Mittelwert vereinigt und aus der Summe der Fehlerquadrate die mittleren Fehler bestimmt. Der mittlere Fehler des einzelnen Stundenwertes lag bei $\pm 0{,}015\,\mathrm{I}$. Diese Fehlergrößen wurden empirisch ermittelt, es ist daher nicht ohne weiteres zu entscheiden, ob die gemessenen Schwankungen allein durch den Apparat bedingt oder auch durch Schwankungen der durchdringenden Strahlung verursacht sind.

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

Die Apparatur schaltet zwar durch die Benutzung einer Drahtnetzkugel als Ionisationsraum die starken, durch α-Ionisationen bedingten Schwankungen der Ionisierung im Meßraum völlig aus, da sie für sich beobachtet und in Abzug gebracht werden, es bleiben aber die Schwankungen der $\beta\gamma$-Ionisationen übrig. Es ist nicht möglich, auf Grund der vorhandenen Daten — Größe des Reststroms, mittlere Ionisierung des einzelnen β-Teilchens — eine genauere Schätzung der $\beta\gamma$-Schwankung durchzuführen, weil die mittlere Ionisierung des β-Teilchens ein zu vager Begriff ist. Ich habe diese Schätzung in einer früheren Arbeit [1]) versucht und gelangte zu einer Zahl, die mit den oben angegebenen Werten der Größe nach ungefähr übereinstimmt. Man möchte daher zunächst auf Apparaturschwankungen schließen.

Es ist aber zu bedenken, daß nach meinen letzten [2]) Feststellungen die Frage, wieviel von dem beobachteten Strome in diesem Apparat auf die Wirkung einer äußerst harten Strahlung zurückzuführen ist, wieviel wahrer Reststrom der Apparatur in Form von $\beta\gamma$-Strahlung ist, noch einer weiteren Untersuchung bedarf. Für die Frage zeitlicher Variation der durchdringenden Strahlung ist daher aus meinen bisherigen Beobachtungen nur zu entnehmen, daß am Aufstellungsort — Meeresniveau, starke Bleibedeckung — innerhalb des oben angegebenen Fehlerintervalls keine regelmäßig über den Tag verteilte Schwankung der durchdringenden Strahlung gefunden wurde. Da die Apparatur gegenüber anderen Anordnungen eine beträchtliche Steigerung der Meßgenauigkeit besitzt (etwa im Verhältnis 1 : 10), so steht nur die nicht unüberwindliche Schwierigkeit des Transports des Apparates dem entgegen, in höher gelegenen Orten mit größerer Strahlungsintensität die Schwankungsmessungen auf erheblich verbesserter Basis aufzunehmen.

Stellt man sich unabhängig davon die Aufgabe weiterer Apparatverbesserungen, so ist die angewandte Drahtnetzkugelanordnung nicht mehr wesentlich zu verfeinern. Die Messung der durchdringenden Strahlung ist aber nicht an diese Versuchsanordnung mit kleinem Ionisationsraum gebunden, denn da die durchdringende Strahlung in beliebiger Menge vorhanden ist, so braucht man nur die Apparatdimensionen so weit zu vergrößern, daß die durch Schweidlersche Schwankungen des Reststroms bedingte Grenze der Meßgenauigkeit auf das gewünschte Maß herabgesetzt wird.

---

[1]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **25**, 177, 1924.

[2]) Derselbe, Naturwissensch. **14**, 1004, 1926; Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927.

Die notwendigen Dimensionen des Ionisationsraumes lassen sich in sehr einfacher Weise abschätzen, wenn wir die mit großer Annäherung zutreffende Annahme machen, daß der Reststrom im wesentlichen durch α-Teilchen-Ionisationen bedingt wird. Es bezeichne J_0 die so im Kubikzentimeter Gefäßvolumen und in der Sekunde gebildete Zahl von Ionenpaaren. V sei das Gefäßvolumen in Kubikzentimetern, T die Zeit, während der der Strom summiert wird, in Sekunden. Die gesamte in der Beobachtungszeit gemessene Ionenmenge ist dann gleich $J_0 V T$. Wird die durchschnittlich durch ein α-Teilchen entstehende Ionenzahl mit A angesetzt, so ist die Zahl Z der α-Teilchen in der Beobachtungszeit

$$Z = \frac{J_0 V T}{A}.$$

Die relative Schwankung des Reststroms ergibt sich dann zu

$$\frac{1}{\sqrt{Z}} = \sqrt{\frac{A}{J_0 V T}}$$

und die absolute Schwankung des Reststroms auf die Volumeneinheit bezogen:

$$\frac{J_0}{\sqrt{Z}} = \sqrt{\frac{A J_0}{V T}}.$$

Die mittlere Schwankung ist also proportional der Wurzel aus der Größe des Reststroms, dividiert durch das Produkt aus Gefäßvolumen und Beobachtungszeit. Um einen Begriff davon zu geben, wie diese Formel sich in der Praxis numerisch auswirkt, sind in der folgenden Tabelle unter bestimmten Annahmen über die maßgebenden Größen einige Werte für die mittlere Schwankung zusammengestellt.

Hierbei ist für A als Mittelwert $A = 100\,000$ und für T entsprechend einer einstündigen Summierung $T = 3600$ sec angesetzt; es ergibt sich so:

Nr.	Apparatvolumen ccm	Reststrom J_0	Mittlere Schwankung in Ionen/ccm sec
1	7 000	10	0,20
2	4 000	3,5	0,16
3	16 000	1	0,041
4	80 000	1	0,019
5	2 000 000	1	0,0037

Die bei Apparat 1 und 2 zugrunde gelegten Werte für Volumen und Reststrom gelten für die bei vielen Messungen benutzten üblichen

transportablen Anordnungen[1]). Die hierfür aus der oben gegebenen Formel berechneten Schwankungen stimmen mit den in der Literatur gemachten Angaben über Grenzen der Meßgenauigkeit gut überein. Die Daten in Zeile 3 entsprechen ungefähr einem Apparat, den ich im vergangenen Sommer habe bauen lassen. Die starke Reduktion des Reststroms ist bei ihm durch möglichste Ausschaltung der Wandstrahlung erreicht worden. Zu diesem Zwecke ist der Ionisationsraum von 16 Litern durch ein System von Drähten aus einer Trommel von 30 Litern zentral ausgeschnitten. Es wird die Auflademethode benutzt und an die Drähte eine Spannung von etwa 100 Volt angelegt. Die Auffangelektrode ist mit einem Wulfschen Einfadenelektrometer verbunden, das mit photographischer Registrierung versehen ist. Da das Drahtsystem überall einen Abstand von 3 bis 4 cm von der Wandung hat, ist erreicht, daß die von der Wand ausgehenden α-Teilchen im wesentlichen außerhalb der Drähte ionisieren und kaum etwas zu dem auf die zentrale Auffangelektrode übergehenden Strom beitragen. Über Messungen mit diesem Apparat, der eine fünfmal größere Meßgenauigkeit als die Apparatur 1 und 2 gibt und trotzdem noch bequem transportabel ist, wird in der folgenden Arbeit von Dr. E. Steinke berichtet werden[2]). Es haben sich eine ganze Reihe von Fragen der Höhenstrahlung mit diesem Apparat schon weiter klären lassen. Damit die durch Verbesserung des Ionisationsraumes erreichte Verkleinerung der Schwankung des Reststroms den eigentlichen Messungen voll zugute kommt, ist es natürlich auch nötig, daß die elektrometrische Anordnung entsprechend sicher arbeitet. Hier ist es aber bei einer ganz selbständigen Elektrometeranordnung relativ einfach, durch exakte Kontrollen und Eichungen, eventuell durch Kompensationsschaltungen die Ergebnisse sicherzustellen.

Die Apparate 4 und 5 sind zurzeit im Bau. Beide Apparate sollen ebenfalls mit Drahtnetzen zur Abschirmung der Wandstrahlung ausgerüstet werden, und außerdem soll Kohlensäure unter einem Druck von etwa 40 Atm. als Füllgas angewandt werden. Die angegebenen Apparatvolumina beziehen sich auf das unkomprimierte Gas. Dabei wird Apparat 4 mit einem Gewicht von etwa 30 kg noch bequem transportabel

---

[1]) Apparat 1 entspricht W. Kolhörster, Berl. Akad. Ber. 1923, S. 366, Apparat 8; Apparat 2 entspricht K. Büttner, ZS. f. Geophys. **2**, 188, 1926, Apparat B.

[2]) Auf die in dieser Arbeit durchgeführte exakte Ermittlung der Apparaturschwankung sei besonders hingewiesen; die gemessene Schwankung liegt noch unterhalb der in der Tabelle angegebenen berechneten Zahl.

bleiben, während Apparat 5 als Stationsapparat gedacht ist. Das hierfür von den Mannesmannwerken gelieferte Druckgefäß besitzt allein ein Gewicht von 260 kg. Der Apparat erreicht rechnungsmäßig noch eine über den Drahtkugelapparat hinausgehende Meßgenauigkeit, die durch eine elektrische Kompensationsschaltung voll ausgenutzt werden soll. Der Apparat 5 kann als Parallelschaltung von 1000 kleinen Apparaten angesehen werden, über deren Schwankungen das Mittel gebildet wird.

Für den Bau des Apparates 3 sind mir von der Helmholtzgesellschaft die Mittel zur Verfügung gestellt worden, während ich bei der Ausführung des Baues von Apparat 4 und 5 von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft unterstützt werde.

Königsberg, I. Physikalisches Institut, März 1927.

Über die durchdringende Strahlung im Meeresniveau.

Von **Eduard Steinke** in Königsberg i. Pr.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 29. März 1927.)

Ionisationsmessungen hinter sehr starken Erdabschirmungen erbringen in Verbindung mit anderen Messungen von G. Hoffmann den Beweis für das Vorhandensein einer sehr harten Komponente der durchdringenden Strahlung, deren Absorptionskoeffizient noch unter dem von anderen Autoren gefundenen Wert liegt. — Schwankungsmessungen der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau über 14 Tage mit exakter photographisch registrierender Apparatur ergeben trotz starker Abschirmung der seitlich einfallenden Strahlung mit großen Bleimassen keine Anzeichen einer zeitlich periodischen Schwankung. Die gefundenen Werte der Schwankung sind rund zehnmal kleiner als von anderen Autoren angegeben. Sie lassen sich in ihrer Größe durch statistische Schwankung des aus α-Teilchen bestehenden Reststromes erklären. Es wird darauf hingewiesen, daß in größerer Höhe wegen der Inhomogenität der Strahlung trotzdem periodische Schwankungen bestehen könnten. — Es wird ein Einfluß des Luftdrucks auf die Intensität der Strahlung nachgewiesen. — Durch Richtungsmessungen wird festgestellt, daß der weiche Anteil der Höhenstrahlung mit größter Strahlungsdichte senkrecht einfällt und nach den Seiten ein starker Abfall vorhanden ist. Der daraus berechnete Absorptionskoeffizient stimmt größenordnungsmäßig mit dem von anderen Autoren gefundenen Wert überein. — Absorptionsmessungen mit bis zu 60 cm Pb steigender Abschirmung zeigen die Inhomogenität der Strahlung. Aus dem starken Intensitätsabfall innerhalb der ersten 10 cm Pb ergibt sich ein Absorptionskoeffizient, der wesentlich über dem sonst beobachteten Wert liegt. Die Messungen mit stärkeren Bleiabschirmungen, die die Hoffmannschen Messungen bestätigen und fortführen, ergeben dagegen einen sehr kleinen Absorptionskoeffizienten. Es wird auf die Schwierigkeiten einer einheitlichen Deutung dieses Intensitätsabfalls hingewiesen. Gegen die Annahme des primären Ursprungs der gesamten Strahlung sprechen die dafür zu kleinen Intensitätswerte in größeren Höhen, und der Erklärung durch Sekundärstrahlung steht der Barometereffekt entgegen. Auf die Möglichkeit, daß hier nach G. Hoffmann ein Streueffekt beim Übergang von einem Absorptionsmedium ins andere (Luft in Blei) stattfindet, wird aufmerksam gemacht. — Die Differenzen zwischen den Wasser- und Bleimessungen in bezug auf die Absorptionskoeffizienten bleiben noch bestehen.

I. Die Arbeiten der verschiedenen Autoren über die durchdringende Strahlung zeigen in ihren Ergebnissen noch weitgehende Differenzen[1]). W. Kolhörster[2]) schloß aus zahlreichen Messungen, daß die Strahlung „zwischen 0 und 9300 m mit nahezu dem gleichen Absorptionskoeffizienten auftritt“ ($\mu_{H_2O} \leqq 2{,}2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$ oder $\mu_{Pb} = 0{,}025\,\mathrm{cm}^{-1}$) und im Meeresniveau eine Ionisierung von der Stärke $2J$ (Ionen/ccm und sec) hervorruft. Hiermit unvereinbar waren die Ergebnisse von G. Hoffmann[3]).

[1]) Ausführliche Literaturangaben siehe unter anderen bei A. Wigand, Phys. ZS. **25**, 445, 1924 oder K. Büttner, ZS. f. Geophys. **2**, 153, 1926; W. Kolhörster, Naturw. **14**, 290 und 313, 1926.

[2]) W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **36**, 147, 1926.

[3]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **26**, 40, 669, 1925; Ann. d. Phys. **80**, 779, 1926.

Dieser fand, daß die Ionisierung in seinem Meßgefäß [Gesamtstrom 1 *J* hinter allseitig 20 cm Pb (12 cm Pb-Abschirmung und 8 cm Gebäudeäquivalent)] nur noch um 0,1 *J* abnahm, wenn er die Abdeckung um 20 cm Pb erhöhte, während sich aus dem Kolhörsterschen Absorptionskoeffizienten eine viel stärkere Abnahme hätte ergeben müssen, wenn ein wesentlicher Teil der Ionisierung durch eine Strahlung der oben genannten Absorbierbarkeit hervorgerufen worden wäre. Zur Bestimmung dieses Anteiles hätte der „Reststrom" der Apparatur (Eigengang der Apparatur nach völliger Abschirmung der von außen kommenden Strahlung) bekannt sein müssen. Diesen zu bestimmen, war aber nicht möglich, weil die vorhandenen Bleimassen auch nicht annähernd zur Absorption der durchdringenden Strahlung ausreichten. So konnte G. Hoffmann damals nur schließen, daß eine Strahlung der Art, wie von Kolhörster angegeben, bei ihm nicht existiere und daß unter Zugrundelegung des Kolhörsterschen Absorptionskoeffizienten ihre Intensität im Meeresniveau um ein Mehrfaches kleiner sein müßte als sonst angenommen.

Es blieb nun die Frage zu beantworten, ob eventuell die bisherigen Annahmen über den Absorptionskoeffizienten einer Korrektion bedürften. Zu diesem Zwecke sollte mit einer zweiten bequem transportablen Apparatur durch Differenzmessungen mit sehr starker Erdabschirmung die Intensität der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau und damit auch der Restgang der anderen Apparatur bestimmt werden. Über diese Messungen, die G. Hoffmann gemeinsam mit dem Verfasser ausgeführt hat, ist bereits in einer Vornotiz berichtet worden [1]).

Das Prinzip des von G. Hoffmann konstruierten Apparates ist in der vorhergehenden Arbeit kurz beschrieben. Das Ionisationsgefäß enthielt 30 Liter Kohlensäure (Normaldruck), von denen infolge der Auskleidung mit dem Drahtnetz zur Verhinderung der Wandstrahlung nur 16 Liter zur Wirksamkeit kamen. Das Elektrometer war ein normales Wulfsches Einfadeninstrument. Die Kapazität der Anordnung betrug 13,3 cm. Bei den Messungen wurde photographisch die Wanderung des Fadens registriert, wobei nach jeder halben Stunde der Faden durch einen von einer Schaltuhr elektromagnetisch ausgelösten Erdungsschlüssel wieder in die Nullstellung zurückgebracht wurde. Zur Abschirmung der Umgebungsstrahlung war die ganze Apparatur in einen Bleipanzer von 10 cm Dicke eingeschlossen, während als abschirmende Substanz für die durchdringende Strahlung die Erd- und Betonmassen einer alten Königs-

[1]) Naturw. **14**, 1004, Nr. 45, 1926.

berger Festungsanlage dienten. Ihre Dicke, die sich nur ungefähr feststellen ließ, entsprach an den beiden zur Messung benutzten Orten etwa 1,3 und 1,9 m Blei (auf gleiche Dichte umgerechnet). Die Messungen hatten folgendes Ergebnis[1]).

Tabelle 1.

Abschirmung in cm Pb	Aufladepotential nach 30' Volt	Gesamtintensität J
0	2,60	5,60
10	0,66	1,42
130	$0{,}439 \pm 0{,}006$	0,95
190		

Die an den beiden Stellen ausgeführten Messungen stimmten innerhalb der Meßgenauigkeit überein und ließen keinen weiteren Abfall mehr erkennen; allerdings war eine exakte Feststellung der wahren absorbierenden Dicke, wie bereits erwähnt, nicht möglich. Sie erbrachten den Beweis, daß hinter allseitig 10 cm Pb noch mindestens $0{,}47\,J_H$ vorhanden war. Größere Abschirmungen standen uns bisher leider nicht zur Verfügung, so daß nicht geprüft werden konnte, ob nicht die vorliegende Apparatur dann noch eine weitere Abnahme angezeigt hätte.

Betrachteten wir den hier gefundenen Wert als „Restwert" dieser Apparatur, so ergab sich daraus für die Hoffmannsche Laboratoriumsapparatur ein solcher von etwa $0{,}5\,J$ und ein Höhenstrahlungswert von ebenfalls etwa $0{,}5\,J$, woraus dann aus den Absorptionsmessungen ein Absorptionskoeffizient von $\mu_{Pb} = 0{,}012\,\mathrm{cm}^{-1}$ folgte. Beide Zahlen stellen hierbei nur untere Grenzwerte für Intensität und Härte dar.

Dadurch, daß hier nun eine wesentlich härtere Strahlung als nach den Angaben von Kolhörster gefunden worden war, traten auch die Fragen nach den zeitlich periodischen Schwankungen der Höhenstrahlung in ein neues Stadium. Bekanntlich hatte G. Hoffmann[2]) bei seinen Registrierungen im Gegensatz zu Kolhörster[3]) keine derartigen Schwankungen gefunden, wobei allerdings ersterer im Meeresniveau hinter 20 cm Pb, letzterer im Hochgebirge gearbeitet hatte. War die durchdringende Strahlung — wie bisher angenommen — homogen, so hätte dies, abgesehen von der Intensität, keinen Unterschied in bezug auf die

[1]) Die Messungen unter Erdabschirmung werden im folgenden kurz als „Erdmessungen" bezeichnet werden.

[2]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **26**, 40 und 669, 1925.

[3]) W. Kolhörster, Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1923, S. 366, Nr. 34 und die Literaturangaben bei K. Büttner, l. c.

prozentuale Größe der Schwankungen machen dürfen. Anders dagegen, wenn die Strahlung verschieden harte Komponenten enthielt. Die Schwankungen sollen nach Kolhörster dadurch entstehen, daß die Atmosphäre als Ausblendung wirkt, da die Strahlen, wenn man sie von irgendwelchen Stellen des Fixsternhimmels kommend annimmt, je nach der Stellung der Emissionszentren längere oder kürzere Wege in ihr zurücklegen müssen und dadurch mehr oder minder geschwächt werden. Diese Ausblendung wird um so stärker sein, je weicher die Strahlung ist. Da G. Hoffmann seine Messungen im Meeresniveau unter 20 cm Pb-Abschirmung (12 cm Pb und 8 cm Gebäudeäquivalent) vorgenommen und er infolgedessen nur noch den durch die vorherigen Messungen gefundenen harten Anteil der Höhenstrahlung in seinem Gefäß hatte, konnte eventuell die Ausblendung durch die Atmosphäre hierfür so schwach sein, daß die dadurch bedingten Schwankungen unter seiner Meßgenauigkeit lagen.

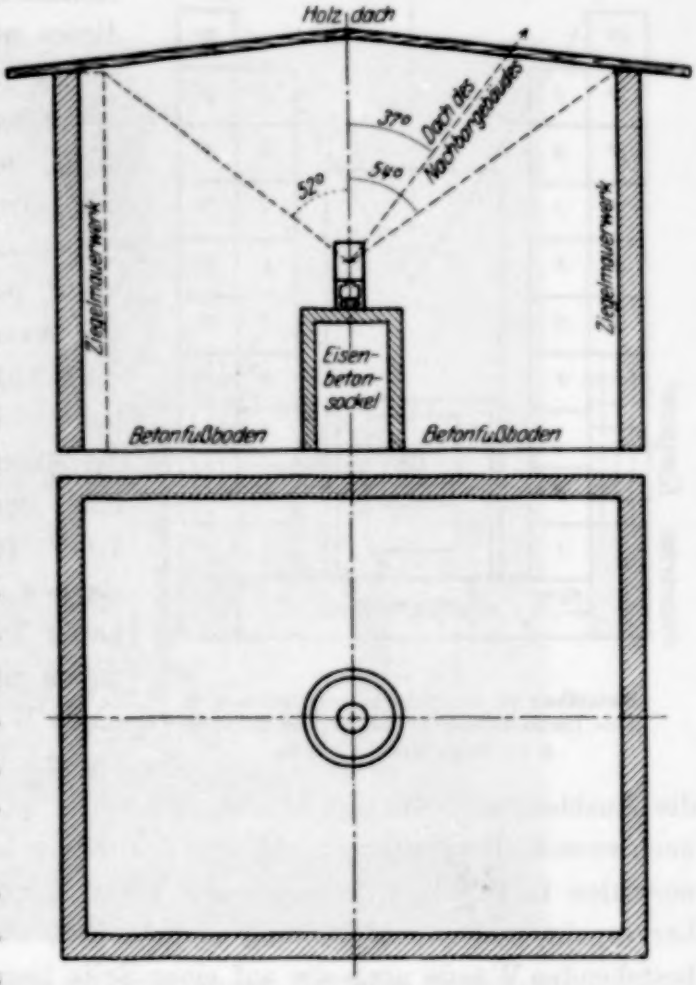


Fig. 1. Lageplan.

Aus diesen vom Verfasser dargelegten Gedankengängen heraus wurde der Wunsch ausgesprochen, die Schwankungsmessungen mit der transportablen Apparatur unter weniger Bleiabschirmung zu wiederholen. Bestärkt wurde der Wunsch durch die Veröffentlichungen von K. Büttner[1]), der mit der Kolhörsterschen Apparatur im Meeresniveau deutliche Schwankungen der Höhenstrahlung, die sich mit Sternzeit verschieben sollten, gefunden

[1]) K. Büttner, ZS. f. Geophys. **2**, 190, 1926.

hatte[1]). Herr Professor Hoffmann war so liebenswürdig, die transportable Versuchsapparatur dem Verfasser zu diesen Messungen zur Verfügung zu stellen, wofür ihm auch an dieser Stelle ganz besonders gedankt sei.

II. Die Messungen wurden in einer dem Mineralogischen Institut gehörigen Baracke ausgeführt, die sich deshalb als besonders geeignet erwies, weil sie nur mit einem dünnen Holzdach abgedeckt war und dieses neben dem Vorteil der geringen Absorption der Höhenstrahlung auch noch den einer — nicht mehr nachweisbaren — minimalen Eigenstrahlung im Gegensatz zum Ziegelmauerwerk besaß (siehe die späteren Richtungsmessungen). Die Apparatur stand auf einem 1,5 m hohen Eisenbetonsockel und war entsprechend der Skizze (siehe die Fig. 1 bis 4) mit einem aus Bleiklötzen $10 \times 10 \times 20$ cm aufgebauten starken Bleipanzer umgeben, der unten 10 cm und an den Seiten 20 cm dick war und nach oben einen Winkel von $\pm 33^0$ frei ließ. Durch diese Abschirmung sollte die Ausblendung, die die Atmosphäre schon an und für sich hervorrief, noch verschärft werden; andererseits durfte aber keine Umgebungsstrahlung normalen Radiums in die Apparatur hineindringen. Wie aus der Skizze hervorgeht, war die Abdeckung so getroffen, daß weder die aus Ziegeln bestehenden Wände noch ein auf einer Seite liegendes wesentlich höheres Nachbargebäude hineinstrahlten. Daß das Holzwerk des Daches und der Emanationsgehalt der Luft keinen Einfluß ausübten, wird später gezeigt werden.

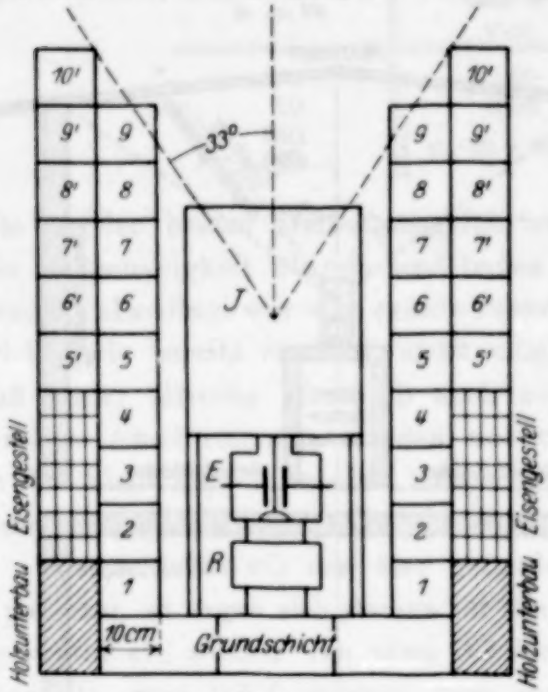


Fig. 2.
Bleiaufbau zu den Schwankungsmessungen.
J = Ionisationsraum, E = Elektrometer,
R = Registriervorrichtung.

Größte Sorgfalt wurde der photographischen Registrierung und automatischen Schaltung (s. Fig. 5) zugewandt. Sie arbeitete folgender-

[1]) Während der Arbeit erschienen dann die Angaben von Kolhörster (Naturw. **14**, 936, 1926), daß er auch im Meeresniveau die Schwankungen angedeutet erhalten hätte.

maßen: Wenige Sekunden nach jeder vollen Stunde löste der Minutenzeiger der Schaltuhr einen Stromstoß aus, durch den der auf festem Potential befindliche Faden mit Hilfe eines elektromagnetischen Schlüssels freigemacht wurde. Eine Minute später schaltete sich für einige Sekunden die Belichtungslampe ein und markierte die Stellung des Fadens auf dem photographischen Papier. Etwaige Unregelmäßigkeiten in dem Arbeiten des Erdkontaktes (Rückstandsbildungen) konnten so erkannt

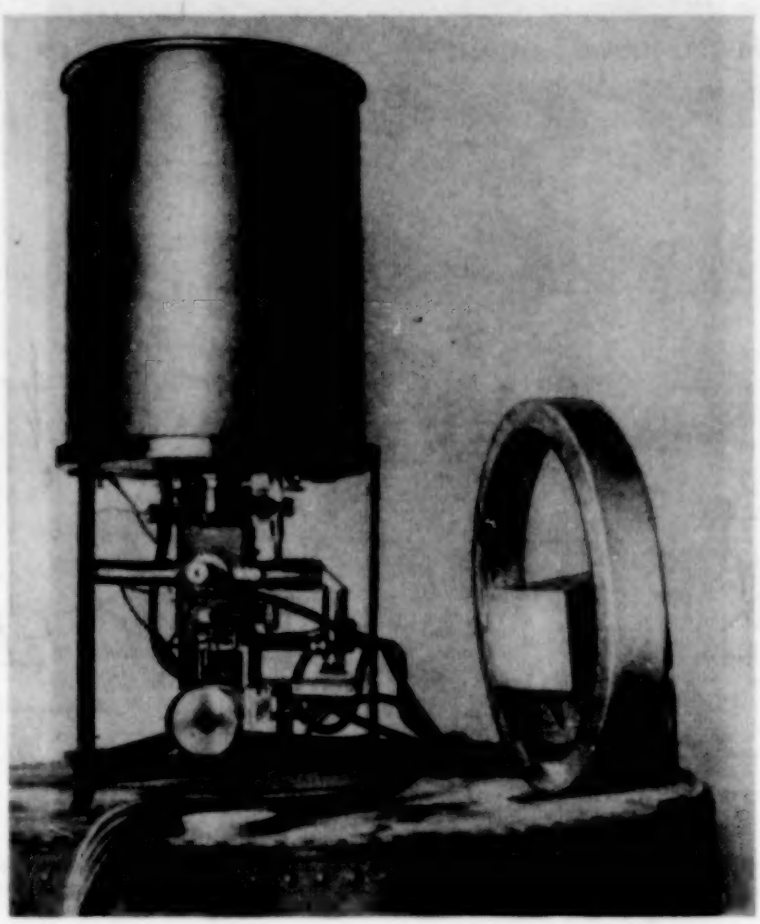


Fig. 3. Ionisationskammer mit registrierendem Wulfschen Elektrometer.

werden. Um den Isolator möglichst zu entlasten, erhielt der Faden zu Beginn jeder Messung eine Gegenspannung von etwa der halben Größe der insgesamt zu erwartenden Aufladung. In diesem Sonderfall wanderte er von -1 bis $\sim +1$ Volt. Eine Minute vor der nächsten vollen Stunde blitzte wieder die Lampe auf und markierte die Stellung des freien Fadens nach 58′ Aufladezeit. Wenige Sekunden vor Schluß der 60. Minute wurde dann der Faden durch den Minutenzeiger wieder geerdet bzw. auf das eingestellte Gegenpotential gebracht und die Messung

begann vom neuem. Zu Beginn und am Schluß jeder Registrierung, die über max. 24 Stunden lief, wurde das Elektrometer von Hand aus geeicht, d. h. es wurden bestimmte Spannungen an den Faden gelegt und die entsprechenden Ausschläge auf demselben Kurvenblatt mitregistriert. Dabei waren diese so gewählt, daß sie Anfangs- und Endpunkt jeder Stundenregistrierung von beiden Seiten einschlossen [1]).

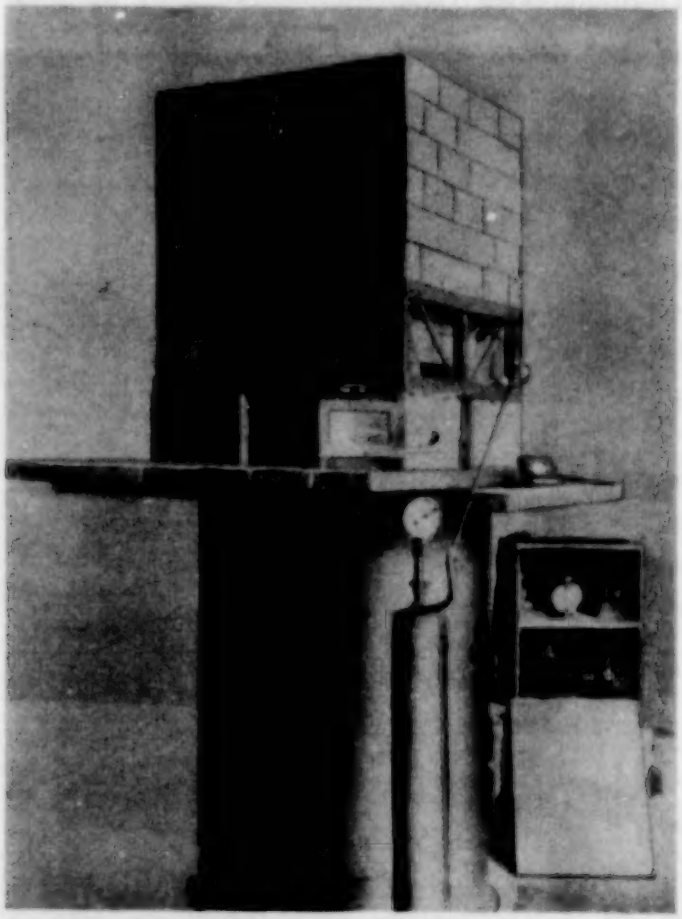


Fig. 4. Der Bleiaufbau bei den Schwankungsmessungen.

Gleichzeitig mit der Registrierung der Ionisation geschah eine solche von Barometerstand und Raumtemperatur. Letztere konnte durch Gasheizung sehr gut konstant gehalten werden, so daß sich daraus niemals Schwierigkeiten ergaben.

Aus den Aufladegeschwindigkeiten konnte aus den bekannten Größenangaben der Versuchsapparatur die Ionenzahl pro Kubikzentimeter und

[1]) Wegen der Feinheit der Markierungspunkte erschien es leider zwecklos, Photographien einer solchen Registrierung als Beispiele hier anzuführen.

Sekunde berechnet werden. Der gegen früher etwas umgebaute Apparat besaß eine Kapazität von 10,7 cm bei einem wirksamen Gasvolumen von 16 Liter CO_2. Eine Kontrollmessung mit einem geeichten Radiumpräparat ergab unter Berücksichtigung einer 9 % Korrektion wegen der 2,5 mm starken Messingwand des Gefäßes für die Evesche Zahl den Wert $4{,}1 \cdot 10^9$. Einer Aufladegeschwindigkeit von 1 Volt/58′ entsprach eine Ionisierung von 0,90 J.

Die Auswertung der Registrierkurven geschah mit so großer Genauigkeit, daß dadurch keine Fehler in die Messungen hineinkommen konnten. Es wurden mit einer Teilmaschine die Lagen des Anfangs-

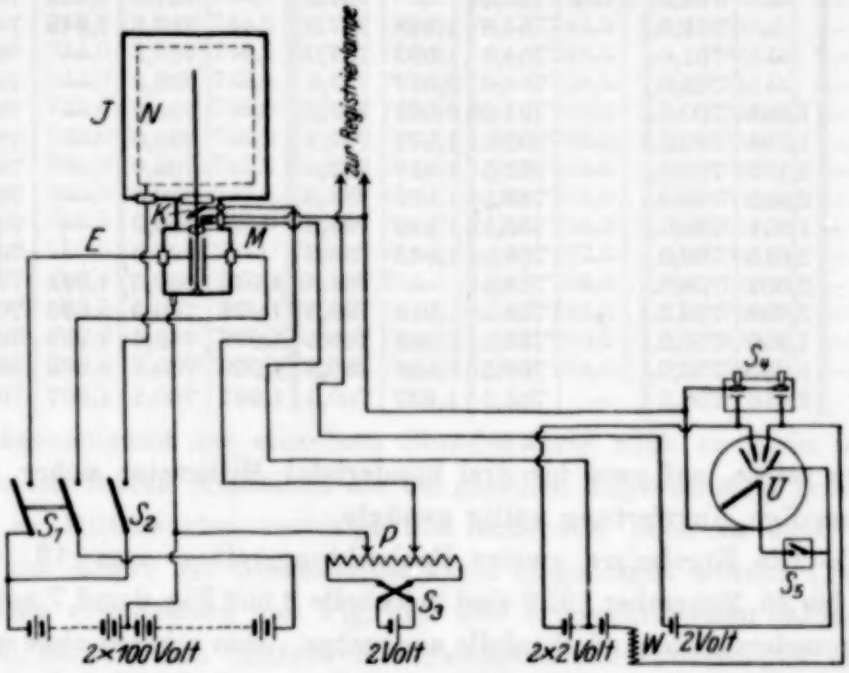


Fig. 5. Schaltungsschema.

J Ionisationsgefäß, E Elektrometer, N Drahtnetz, K Elektromagnetischer Erdschlüssel, M Elektromagnet dazu, S_1—S_5 Schalter, P Potentiometer, U Schaltuhr, W Kleiner Vorschaltwiderstand.

und des Endpunktes jeder Stundenregistrierung zu je einem dicht dabei liegenden festen Bezugspunkt in Trommelteilen festgestellt. Als Bezugspunkte dienten hierbei bestimmte Skalenstriche der mitphotographierten Okularskale. Aus den Eichungen konnten dann graphisch die Werte dieser Bezugspunkte und die Werte der von dem Anfangs- und Endpunkt gegen sie gebildeten Differenzen festgestellt werden. Ergaben die Eichungen zum Beginn und am Ende der Registrierung Differenzen, so wurde gemittelt. Der von dem Faden in 58′ zurückgelegte Weg betrug auf dem Registrierblatt etwa 40 mm. Die Ablesung der Marken war,

Tabelle 2. Registrierung von Auflade

M. E. Z.	13. Nov. 1926		14. Nov. 1926		15. Nov. 1926		16. Nov. 1926		17. Nov. 1926		18. Nov. 1926	
	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg
0h30'	—	763,5	—	758,5	—	754,0	1,919	760,5	1,940	761,0	2,000	760,0
1 30	—	763,5	1,992	758,5	—	754,0	1,948	760,5	1,986	761,0	1,993	760,0
2 30	—	763,0	1,965	758,0	—	755,0	1,902	760,0	1,922	761,5	2,037	758,0
3 30	—	763,0	1,983	758,0	—	755,0	1,906	760,0	1,897	761,5	2,040	758,0
4 30	—	762,5	1,971	756,5	—	755,5	1,903	759,0	1,935	761,8	2,042	756,5
5 30	—	762,5	1,972	756,5	—	755,5	1,915	759,0	1,945	761,8	—	756,5
6 30	—	761,5	2,010	756,0	—	756,0	1,878	758,0	1,900	762,0	1,990	755,0
7 30	—	761,5	1,983	756,0	—	756,0	1,935	758,0	1,964	762,0	1,975	755,0
8 30	—	761,0	2,056	755,0	—	757,0	1,933	757,0	1,945	762,5	1,987	755,0
9 30	—	761,0	2,004	755,0	—	757,0	—	757,0	1,938	762,5	2,047	755,0
10 30	—	761,0	—	754,8	1,948	757,0	—	757,5	1,949	763,0	2,023	755,0
11 30	—	761,0	—	754,8	1,999	757,0	—	757,5	—	763,0	1,999	755,0
12 30	—	761,0	—	754,0	2,017	757,5	—	758,0	—	763,0	2,013	754,5
13 30	1,966	760,5	—	754,0	2,037	757,5	—	758,0	—	763,0	2,000	754,5
14 30	1,994	760,5	—	753,5	1,971	757,5	—	758,0	—	763,0	2,022	754,5
15 30	2,109	760,0	—	753,5	1,917	757,5	—	758,0	—	763,0	1,986	754,5
16 30	2,022	760,0	—	753,5	1,976	758,5	—	759,0	—	763,0	1,998	754,5
17 30	1,971	760,0	—	753,5	1,942	758,5	—	759,0	—	763,0	—	754,5
18 30	2,016	760,0	—	753,5	1,946	759,5	—	760,0	—	762,5	1,942	754,0
19 30	2,001	759,5	—	753,5	—	759,5	1,943	760,0	1,995	762,5	2,009	754,0
20 30	2,033	759,5	—	753,5	1,916	760,5	1,971	760,0	2,009	762,0	2,010	753,5
21 30	1,992	759,0	—	753,5	1,933	760,5	1,977	760,0	1,969	762,0	2,014	753,5
22 30	1,980	759,0	—	753,5	1,928	760,5	1,939	760,5	1,969	761,0	1,968	753,0
23 30	2,016	758,5	—	753,5	1,937	760,5	1,967	760,5	1,967	761,0	2,025	753,0

wie sich zeigte, auf zwei bis drei hundertstel Millimeter sicher, so daß eine einmalige Auswertung völlig genügte.

III. Die Ergebnisse zweier Beobachtungsreihen vom 13. bis 19. und 20. bis 25. November 1926 sind in Tabelle 2 und Fig. 6 und 7 enthalten. Die Barometerstände sind ebenfalls angegeben. Man erkennt ohne weiteres bereits aus diesen Kurven einen Zusammenhang zwischen dem Ionisationsstrom und dem Barometerstand. Beide verlaufen spiegelbildlich zueinander. Die exakte Beziehung gibt Fig. 8. Dort sind die in den einzelnen Intervallen von 2 mm Hg liegenden Werte zu Mittelwerten vereinigt. Die Zahlen bedeuten die Anzahl der Einzelwerte. Aus dieser Darstellung folgt, daß bei der hier benutzten Bleiausblendung einer Zunahme des Barometerstandes um 1 mm Hg eine Abnahme der Aufladung um 0,0070 Volt bzw. eine Verringerung der Ionisation um 0,0063 J entspricht. Es ist deshalb für die Beurteilung der Schwankungen notwendig, die Werte aus Tabelle 2 auf normalen Barometerstand zu reduzieren; dies ist in Tabelle 3 geschehen. Die dann erhaltenen Schwankungswerte zeigen die Fig. 9 und 10. Da wegen der statistischen Schwankung der α-Stöße, die den „Reststrom“ der Apparatur bedingen,

spannung und Luftdruckschwankung.

19. Nov. 1926		20. Nov. 1926		21. Nov. 1926		22. Nov. 1926		23. Nov. 1926		24. Nov. 1926		25. Nov. 1926	
Volt	mm Hg	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg	Volt	mm Hg
1,962	752,5	2,045	744,0	2,026	749,0	2,045	747,0	2,027	754,0	—	760,0	—	766,0
1,997	752,5	2,088	744,0	2,037	749,5	2,077	747,0	2,027	754,0	1,947	760,0	1,984	766,0
2,020	752,0	2,088	743,0	2,018	749,5	—	747,0	1,995	754,0	1,958	760,5	1,960	766,0
2,038	752,0	2,092	743,0	2,041	749,5	2,014	748,0	1,985	754,0	1,925	760,5	1,922	766,0
1,992	751,5	2,091	743,0	2,037	749,5	2,089	748,5	2,017	752,0	1,911	761,0	1,947	766,0
1,985	751,5	2,075	743,0	2,000	749,5	2,057	749,0	2,049	752,0	1,934	761,0	1,960	766,0
2,040	751,0	2,053	743,0	2,010	749,5	2,062	749,5	2,042	750,0	1,911	761,5	1,912	766,0
2,000	751,0	2,074	743,0	2,030	749,5	2,011	750,0	2,051	750,0	1,900	761,5	1,902	766,0
2,058	751,0	2,069	743,0	2,024	749,5	2,031	750,5	2,046	749,0	1,979	762,0	1,939	766,0
2,010	748,5	—	743,0	2,050	749,5	2,038	751,0	2,064	749,0	1,897	762,0	1,933	766,0
2,031	748,5	—	743,0	2,013	749,0	2,031	752,0	2,062	748,5	1,924	763,0	—	766,5
2,057	748,5	—	743,0	2,048	748,5	2,088	753,0	—	748,5	1,910	763,0	—	766,5
2,075	748,0	—	744,0	2,033	748,5	2,003	753,0	—	748,5	—	763,0	—	766,5
2,013	748,0	—	744,0	1,998	748,5	—	753,0	—	748,5	1,938	763,0	—	766,5
2,041	746,5	—	745,0	—	748,0	1,998	753,5	2,019	749,0	1,944	764,0	—	766,5
2,016	746,5	—	745,0	2,038	748,0	1,987	753,5	1,989	752,0	1,955	764,0	—	766,5
—	745,5	—	745,0	2,067	747,5	1,993	754,0	1,969	754,0	1,953	764,0	—	766,0
2,038	745,5	2,005	745,0	2,082	747,5	1,993	754,0	2,008	755,0	1,935	764,0	—	766,0
2,127	745,0	2,059	746,5	2,068	747,0	1,968	754,0	2,009	756,0	1,960	764,5	—	766,0
2,093	745,0	2,048	746,5	2,062	747,0	1,988	754,5	1,998	757,0	1,935	764,5	—	766,0
2,135	745,0	2,037	747,5	2,025	747,0	2,043	754,5	1,918	758,0	1,906	765,0	—	766,0
2,051	745,0	2,007	747,5	2,071	747,0	1,945	754,5	1,947	758,5	1,915	765,0	—	766,0
2,069	745,0	2,030	749,0	2,112	747,0	2,033	754,5	1,942	759,0	1,932	765,5	—	765,5
2,039	745,0	2,062	749,0	2,069	747,0	1,995	754,5	1,939	759,0	1,927	765,5	—	765,5

die Meßgenauigkeit der einzelnen Stundenwerte noch zu klein ist, sind für jede der beiden Meßreihen die bei gleichen Tageszeiten [1]) gemessenen Werte zu Mittelwerten vereinigt und außerdem noch in einer dritten Spalte und Kurve die Gesamtmittelwerte eingetragen worden (Tabelle 3 die letzten vier Spalten und Fig. 11). Die beigeschriebenen Zahlen geben die Zahl der zu dem Mittelwert vereinigten Einzelmessungen an. Betrachtet man zunächst die Kurven für die beiden Meßreihen vom 13. bis 19. und vom 20. bis 25. November, so sieht man, daß es zwar einzelne Stunden gibt (z. B. 1 bis 3 und 7 bis 11 Uhr), in denen sie merkwürdig konform gehen, daß sie aber dafür in anderen Stunden auch gerade entgegengesetzten Verlauf haben (3 bis 7, 18 bis 22 Uhr). Vergleicht man nun aber die Gesamtmittelwertskurve in bezug auf die Größe der Schwankungen mit der von Büttner [2]) angegebenen, die sich ungefähr über den gleichen Zeitraum erstreckt, so erkennt man, daß die hier registrierte Schwankung, obwohl die Ausblendung durch die

[1]) Da die Beobachtungstage unmittelbar aufeinander folgten, konnte bürgerliche Zeit statt Sternzeit genommen werden.

[2]) K. Büttner, ZS. f. Geophysik **2**, 190, 1926.

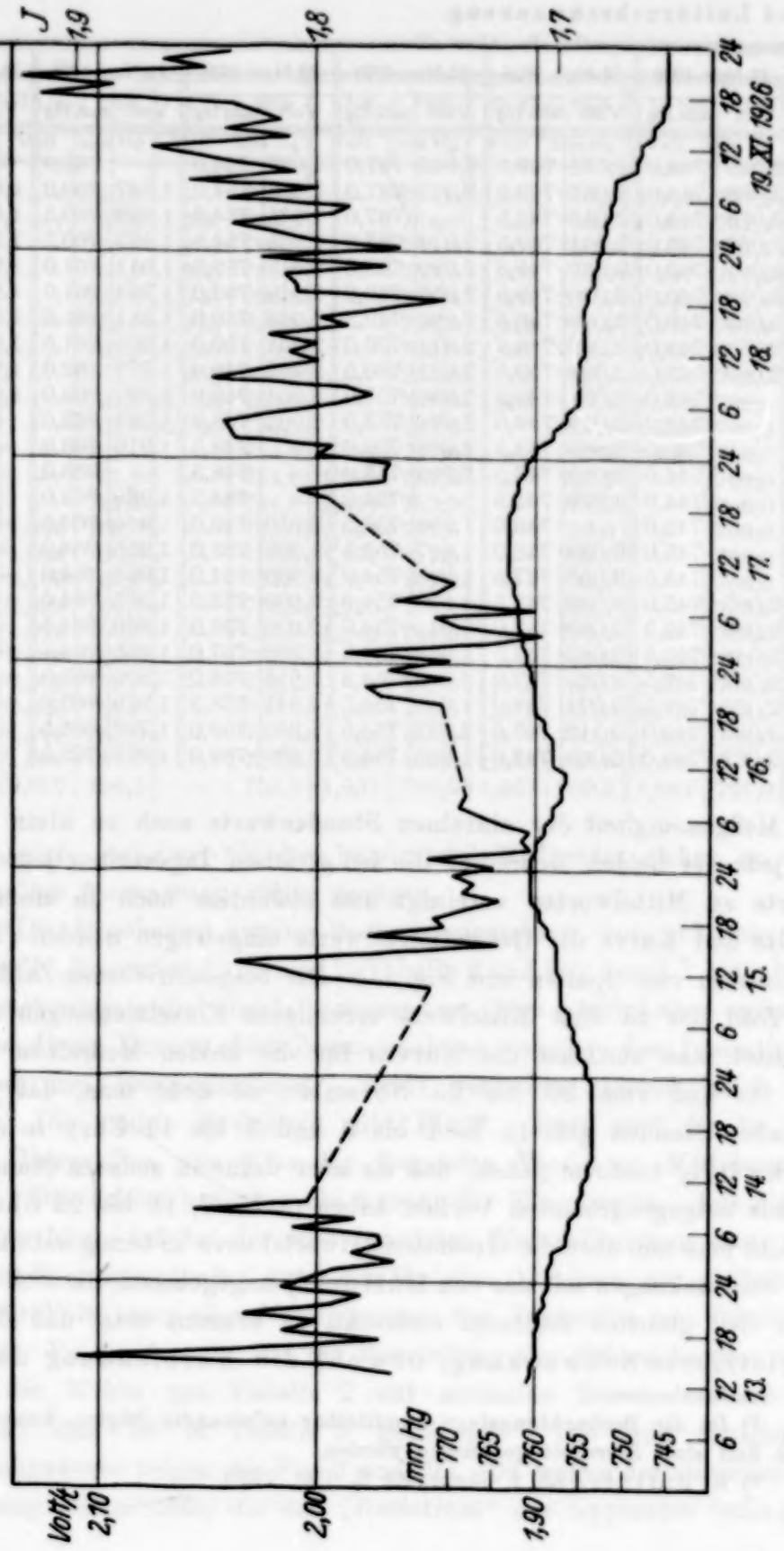


Fig. 6. Registrierung von Ionisation und Luftdruck. (Meßreihe I.)

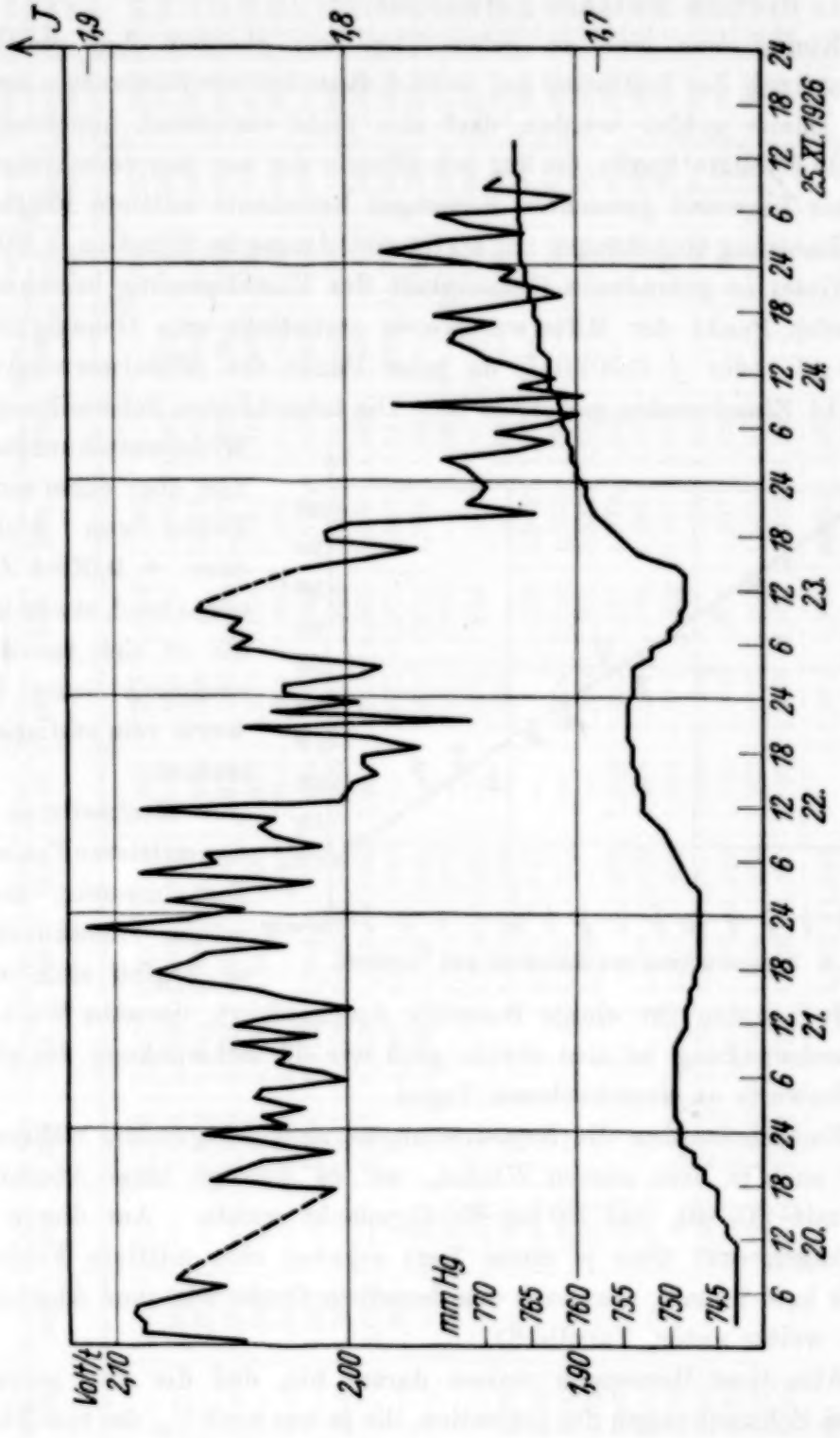


Fig. 7. Registrierung von Ionisation und Luftdruck. (Meßreihe II.)

Bleimassen eine viel schärfere war, fünf- bis zehnmal kleiner ist als die von Büttner gefundene.

Nimmt man eine an jedem Tage zur gleichen Zeit gleichartige Schwankung der Ionisation an, so muß diese bei der Summation mehrerer Tage immer größer werden, darf also nicht statistisch abnehmen. In Tabelle 3, letzte Spalte, ist für jede Stunde der aus den verschiedenen zu gleicher Tageszeit gemachten Messungen berechnete mittlere Fehler jeder Einzelmessung eingetragen. Er ergibt sich daraus im Mittel zu $\pm$ 29,5 mV. Aus dieser so gefundenen Genauigkeit der Einzelmessung berechnet sich für jeden Punkt der Mittelwertskurve statistisch eine Genauigkeit von $\pm$ 10 mV oder $\pm$ 0,0090 J, da jeder Punkt der Mittelwertskurve aus 8 bis 11 Einzelwerten gewonnen ist. Die tatsächlichen Schwankungen der Mittelwertskurve ergeben nun aber einen mittleren Fehler von $\pm$ 9,3 mV oder $\pm$ 0,0084 J, also sogar noch etwas kleiner, als er sich aus der Genauigkeit jedes Einzelwerts rein statistisch berechnet.

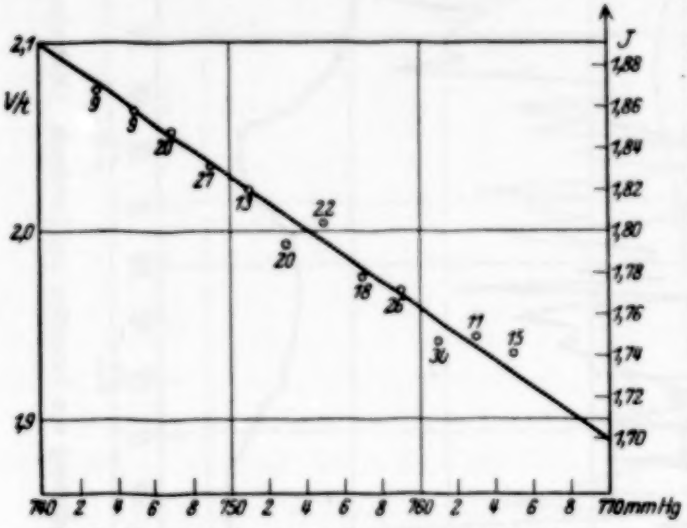


Fig. 8. Zusammenhang von Ionisation und Luftdruck.

Rechnet man weiter den mittleren Fehler jeder Einzelmessung aus einzelnen Tageskurven aus, so ergibt sich, wie in Tabelle 3 unten für einige Beispiele durchgeführt, derselbe Wert. Die Tagesschwankung ist also ebenso groß wie die Schwankung des gleichen Stundenwerts an verschiedenen Tagen.

Endlich wurden die Registrierungen noch fortgesetzt, während das Gefäß auch in dem oberen Winkel, wo es solange ohne Abschirmung war, mit 20, 40, und 60 cm Pb abgedeckt wurde. Aus diesen Registrierungen (nur über je einen Tag) ergaben sich mittlere Fehler von 34, 29 bzw. 33 mV, also auch von derselben Größe wie ohne Abschirmung (siehe weiter unten, Tabelle 8).

Alle diese Messungen weisen darauf hin, daß die hier gefundenen kleinen Schwankungen der Ionisation, die ja nur noch $^1/_{10}$ der von Büttner gefundenen Größe haben, zum mindesten in ihrem weitaus größten Teil von der äußeren Strahlung unabhängig und durch die statistischen Schwan-

Tabelle 3. Registrierte Aufladespannungen, korrigiert auf gleichen Barometerstand (760 mm).

M.E.Z	13. Nov. 1926	14. Nov. 1926	15. Nov. 1926	16. Nov. 1926	17. Nov. 1926	18. Nov 1926	19. Nov 1926	20. Nov. 1926	21. Nov. 1926	22. Nov. 1926	23. Nov. 1926	24. Nov. 1926	25. Nov. 1926	Mittelwert 13.–19. Nov. 1926	Mittelwert 20.–25. Nov. 1926	Gesamtmittel 13.–25. Nov. 1926	Mittlerer Einzelmessungsfehler in mV
0h30'	—	—	—	1,923	1,947	2,000	1,910	1,933	1,943	1,954	1,985	—	—	1,945	1,954	1,949	±31
1 30	—	1,982	—	1,952	1,993	1,993	1,945	1,976	1,964	1,986	1,985	1,947	2,026	1,973	1,981	1,977	±24
2 30	—	1,951	—	1,902	1,933	2,023	1,964	1,969	1,945	—	1,953	1,962	2,002	1,955	1,966	1,960	±34
3 30	—	1,969	—	1,906	1,908	2,026	1,982	1,973	1,968	1,930	1,943	1,929	1,964	1,958	1,951	1,954	±37
4 30	—	1,947	—	1,896	1,949	2,011	1,933	1,972	1,964	2,009	1,961	1,918	1,989	1,947	1,969	1,959	±36
5 30	—	1,948	—	1,908	1,931	—	1,926	1,956	1,927	1,980	1,993	1,941	2,002	1,928	1,967	1,951	±31
6 30	—	1,982	—	1,864	1,914	1,954	1,977	1,934	1,937	1,989	1,972	1,922	1,954	1,938	1,951	1,945	±37
7 30	—	1,955	—	1,921	1,978	1,940	1,937	1,955	1,957	1,941	1,981	1,911	1,944	1,946	1,948	1,947	±17
8 30	—	2,021	—	1,912	1,963	1,952	1,995	1,950	1,951	1,965	1,969	1,993	1,981	1,969	1,968	1,968	±29
9 30	—	1,969	—	—	1,956	2,012	1,930	—	1,977	1,975	1,987	1,911	1,975	1,967	1,965	1,966	±30
10 30	—	—	1,927	—	1,970	1,988	1,951	—	1,936	1,975	1,982	1,945	—	1,959	1,959	1,959	±23
11 30	—	—	1,978	—	—	1,964	1,973	—	1,968	2,039	—	1,931	—	1,972	1,979	1,976	±27
12 30	—	—	2,000	—	—	1,975	1,991	—	1,953	1,954	—	—	—	1,989	1,953	1,975	±21
13 30	1,970	—	2,020	—	—	1,962	1,919	—	1,918	—	—	1,956	—	1,968	1,937	1,958	±38
14 30	1,998	—	1,954	—	—	1,984	1,947	—	—	1,953	1,942	1,972	—	1,971	1,956	1,964	±21
15 30	2,109	—	1,900	—	—	1,948	1,915	—	1,954	1,942	1,933	1,983	—	1,968	1,953	1,960	±36
16 30	2,022	—	1,966	—	—	1,960	—	—	1,980	1,951	1,927	1,981	—	1,983	1,960	1,970	±30
17 30	1,971	—	1,932	—	—	—	1,935	1,900	1,995	1,951	1,973	1,963	—	1,946	1,956	1,953	±30
18 30	2,016	—	1,943	—	—	1,900	2,022	1,965	1,977	1,926	1,981	1,992	—	1,970	1,968	1,969	±40
19 30	1,998	—	—	1,943	2,013	1,967	1,988	1,954	1,971	1,950	1,977	1,967	—	1,982	1,964	1,973	±22
20 30	2,030	—	1,920	1,971	2,023	1,965	2,030	1,950	1,934	2,005	1,904	1,941	—	1,990	1,947	1,970	±43
21 30	1,985	—	1,937	1,977	1,983	1,969	1,946	1,920	1,980	1,907	1,937	1,950	—	1,966	1,939	1,954	±22
22 30	1,973	—	1,932	1,943	1,976	1,919	1,954	1,953	2,021	1,995	1,935	1,971	—	1,950	1,975	1,961	±31
23 30	2,006	—	1,941	1,971	1,974	1,976	1,934	1,985	1,978	1,957	1,932	1,966	—	1,967	1,964	1,965	±20
Tagesmittel						1,972	1,957		1,961	1,965	1,960	1,952				$1,961_7$	
Mittlerer Stundenfehler in mV						± 33	± 33		± 24	± 30,5	± 26	± 24		Mittl. Schwank. jedes Stundenmittelwert i. mV		± 9,3	

Im Mittel ± 29,3

Im Mittel ± 28,5

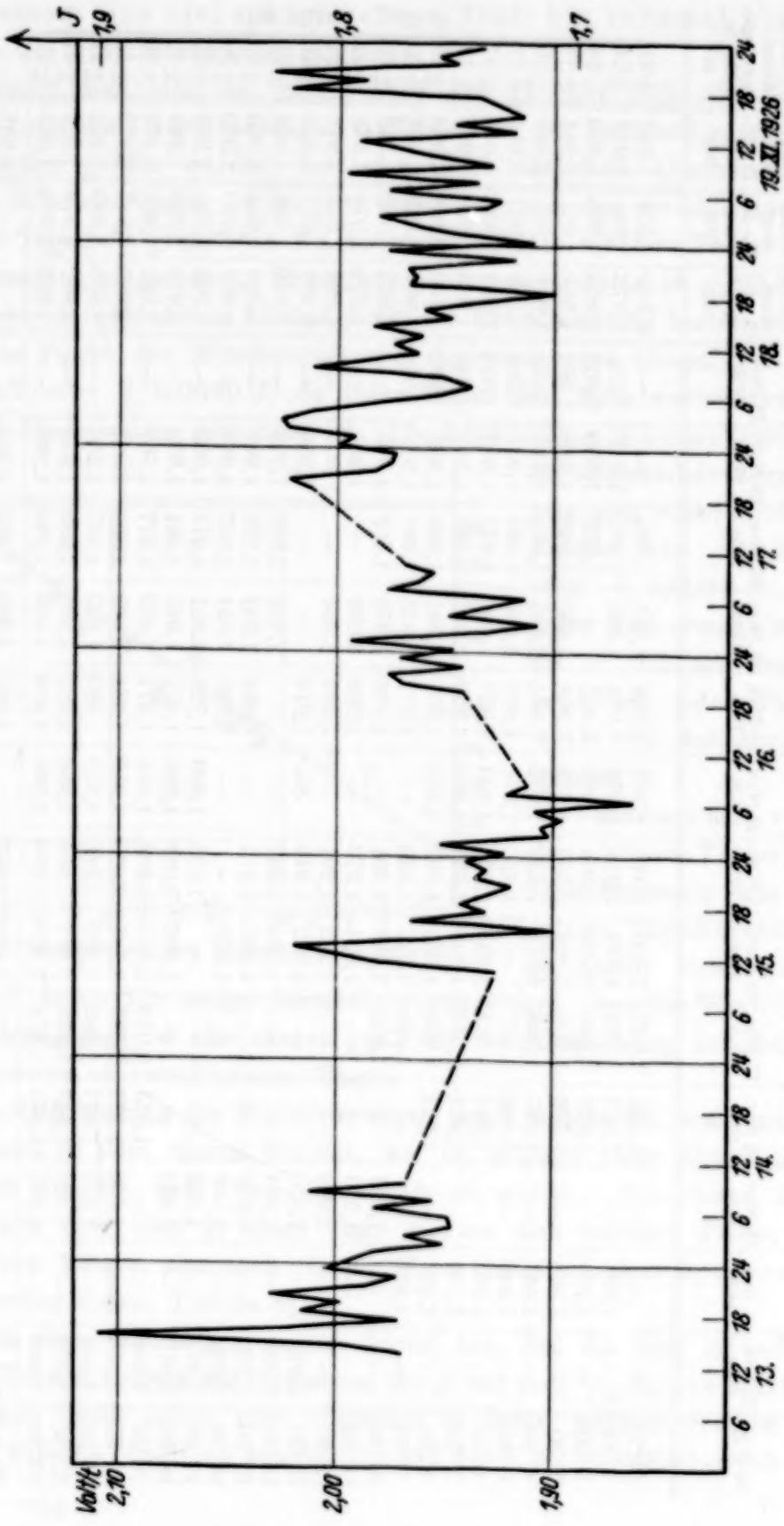


Fig. 9. Schwankung der auf Normalbarometer reduzierten Ionisation. (Meßreihe I.)

kungen der α-Stöße bedingt sind. Es fragt sich nun, ob die daraus berechnete Zahl der α-Teilchen sich mit den Messungen anderer Autoren vereinen läßt.

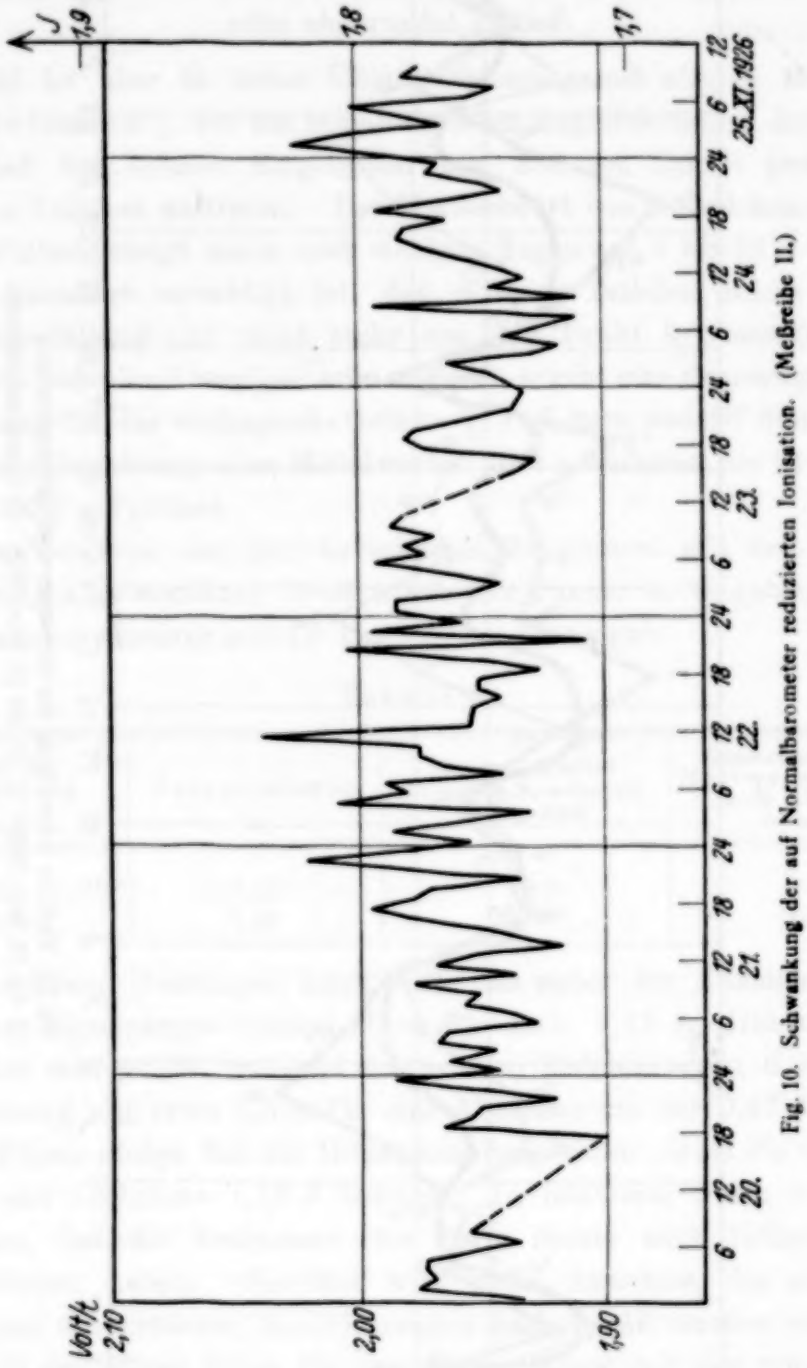


Fig. 10. Schwankung der auf Normalbarometer reduzierten Ionisation. (Meßreihe II.)

Aus der beobachteten mittleren Schwankung jeder Einzelmessung von 0,0295 Volt $=$ 0,0265 J berechnet sich ihr Wert in Ionen bei einer Summation über 58′ zu $0{,}0265 \cdot 16 \cdot 10^3 \cdot 60 \cdot 58 = 1{,}47 \cdot 10^6$ Ionen.

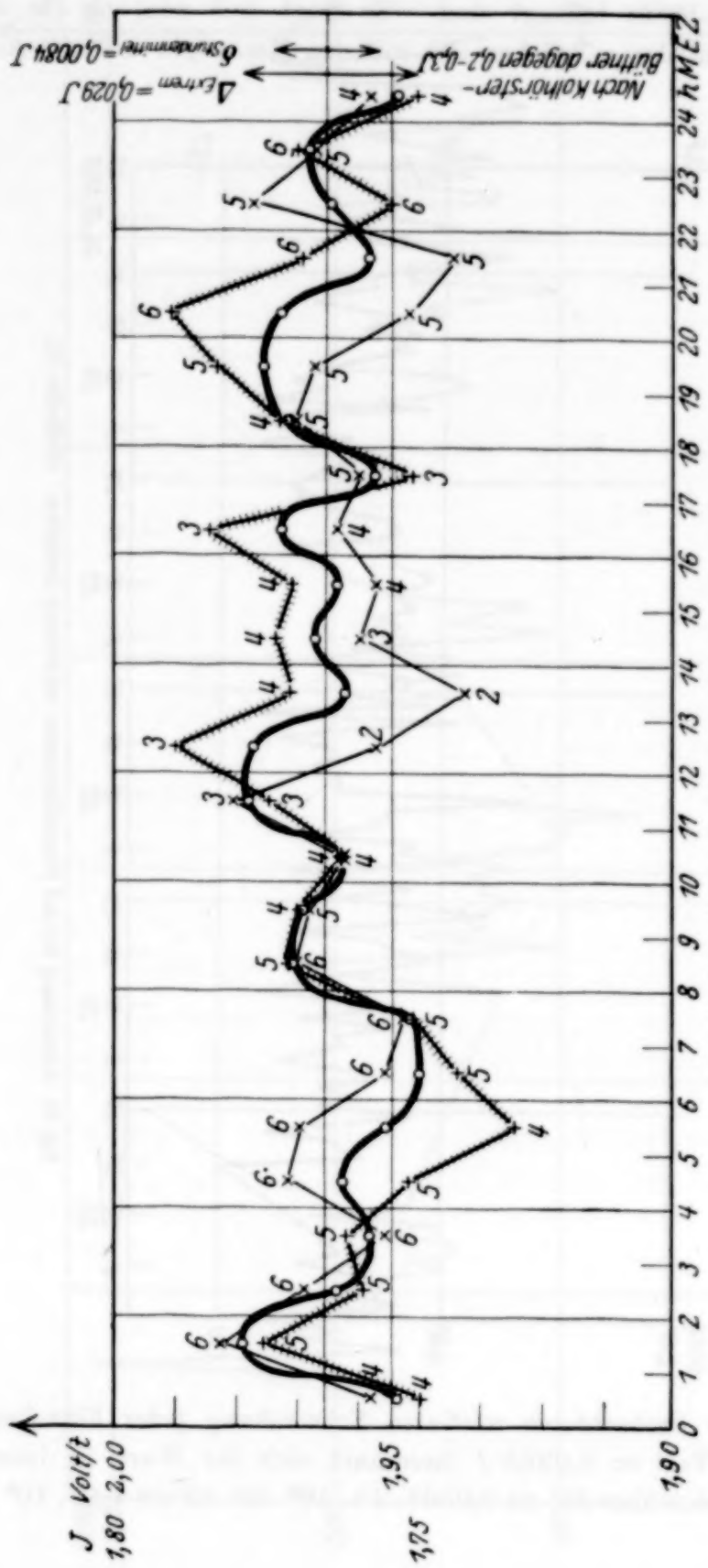


Fig. 11. Tägliche Schwankung der Ionisation. (Mittelwertskurven.)
+ 13. bis 19. Nov. 1926. × 20. bis 25. Nov. 1926. ○ Gesamtmittelwert.

Setzt man, noch nicht volle Sättigung angenommen, 1 α-Teilchen $=$ 80000 Ionen, so entspricht die Schwankungsgröße 18 α-Teilchen. Hieraus ergibt sich ein durch α-Teilchen hervorgerufener „Restgang“ von 325 α-Teilchen/58′

oder abgerundet 0,50 J.

Diese Zahl ist aber in bester Übereinstimmung mit älteren Messungen von G. Hoffmann[1]), der aus seinen direkten Registrierungen der α-Stöße findet, daß bei seinem Kugelgitter von 250 ccm Inhalt pro Stunde 3 bis 10 α-Teilchen auftreten. Der Mindestwert von 3 Teilchen bei ganz frischer Füllung steigt schon nach wenigen Tagen auf 5 bis 10 α-Teilchen. Da die Annahme berechtigt ist, daß diese α-Teilchen schon aus der Kohlensäurefüllung und nicht mehr aus dem Draht kommen (es hätten sonst noch bedeutend weniger sein müssen), ergibt eine dementsprechende Umrechnung für das vorliegende Gefäß von 16 Litern und 58′ Summationsdauer unter Benutzung eines Mittelwerts von 5 α-Teilchen pro Stunde und 250 ccm 310 α-Teilchen.

Zum Vergleich des hier berechneten Reststroms mit dem aus den Erdmessungen gewonnenen Wert wurde der Panzer so umgebaut, daß er die Apparatur allseitig mit 10 bzw. 20 cm Pb umgab.

Tabelle 4.

Dicke der Abschirmung cm Pb	Gesamtionisation J	Gesamtionisation abzüglich berechneten Eigenganges	Gesamtionisation in Hoffmanns Apparatur nach Abzug der α-Teilchen
10	1,62	1,12	—
20	1,52	1,02	1,00

Aus diesen Messungen zeigt sich, daß unter der Annahme des berechneten Eigenganges hinter 10 cm Pb noch 1,12 J_H Höhenstrahlung vorhanden sein müßte, während sich aus den Erdmessungen, d. h. für eine Abschirmung mit etwa 1,3 m Pb, eine Abnahme um nur 0,47 J_H ergeben hatte. Hieraus folgt, daß die Höhenstrahlung hinter 10 cm Pb mindestens 0,47 J und höchstens 1,12 J beträgt. In letzterem Falle müßte man annehmen, daß die Erdmassen des Forts immer noch Höhenstrahlung durchgelassen haben. Gestützt wird diese Annahme, die noch durch Messungen mit größeren Abschirmungen nachgeprüft werden muß, durch Vergleich der hinter 20 cm Pb gewonnenen Werte mit den von G. Hoffmann gefundenen Werten. Es ergab hier eine Messung hinter allseitig

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **62**, 755, 1920.

20 cm Pb eine Gesamtionisation von 1,52 J, also nach Abzug des berechneten α-Restganges 1,02 J_H. G. Hoffmann[1]) findet bei seinen Messungen hinter 12 cm Bleiabschirmung und 8 cm Pb Deckenäquivalent eine β- und γ-Ionisation von 1,00 J. Die α-Teilchen sind hierbei direkt gemessen und in Abzug gebracht. Diese Ionisation von 1,00 J muß also von der Höhenstrahlung und etwaiger β- und γ-Strahlung der Apparatur (einschließlich des Panzers) herrühren. Sie ergab sich als unabhängig von der Art des verwandten Ionisationsgefäßes und des umgebenden Panzers[2]). Wenn man also nicht annehmen wollte, daß die Eigenstrahlung aller untersuchten Metalle dieselbe sei, blieb nur die Möglichkeit, sie überhaupt gleich Null zu setzen. Dann ist also der Betrag von 1,00 J bei Hoffmann ausschließlich durch Höhenstrahlung hervorgerufen. Dieser Wert stimmt sehr gut mit der in meinem Apparat beobachteten Intensität der Höhenstrahlung (Gesamtionisation abzüglich berechnetem Restgang) überein (siehe Tabelle 4). Die Größe des Restganges, berechnet aus den Schwankungen der Einzelmessungen, dürfte demnach hinreichend wahrscheinlich gemacht worden sein. Da aber das Resultat erst noch durch weitere Messungen mit stärkeren Abschirmungen zu erhärten sein wird, soll in dieser Arbeit noch mit beiden Möglichkeiten gerechnet werden.

IV. Nachdem die Frage einer den mittleren Beobachtungsfehler von $\pm 0{,}0084\,J$ (bei zehntägiger Summation) übersteigenden periodischen Schwankung der Höhenstrahlung im Meeresniveau durch die oben beschriebenen Messungen verneinend beantwortet war, wurde die Apparatur noch zu Richtungs-, Intensitäts- und Absorptionsmessungen der Höhenstrahlung benutzt. Diese waren vor allem auch nötig, um den bei den Schwankungsmessungen gefundenen „Barometereffekt“ richtig deuten zu können.

Die Richtungsmessungen verfolgten den Zweck, die Verteilung des Anteils der Höhenstrahlung festzustellen, der in 10 cm Blei absorbiert wurde. Richtungsmessungen sind mit anderer Methode bereits von Myssowski und Tuwim[3]) ausgeführt worden. Die Messungen hier sollten aber auch die Möglichkeit geben, die am Beobachtungsort tatsächlich vorhandene Umgebungsstrahlung zu bestimmen und daraus den wegen der Umgebungs- und Luftstrahlung nicht direkt zu erhaltenden Gesamtwert der Höhenstrahlung im Meeresniveau (ohne Abschirmung) zu berechnen.

[1]) G. Hoffmann, l. c.
[2]) Derselbe, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927.
[3]) L. Myssowski und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **36**, 615, 1926.

Die Aufstellung der Apparatur in der Baracke war hierfür wegen der recht starken Umgebungstrahlung nicht günstig, doch ließen sich wenigstens recht gute informatorische Schlüsse daraus ziehen[1]).

Die Richtungsmessungen verliefen in der Weise, daß der Apparat von unten aufsteigend mit 2, 3, 4 usw. Lagen Blei von 10 cm Dicke und gleicher Höhe abgedeckt und durch Differenzbildung die von jeder Schicht absorbierte Intensität (Höhen- + Umgebungsstrahlung) gemessen wurde. Die Bestimmung des wirksamen räumlichen Winkels der Ausblendung war rein geometrisch nicht möglich, weil die Apparatdimensionen nicht als unendlich klein angesehen werden konnten. Hier führten folgende Überlegungen zum Ziel. Denkt man sich eine Hilfsstrahlung von allen Seiten des Raumes gleichmäßig stark ankommend, so gibt der Vergleich der von ihr hervorgerufenen Ionisationen mit und ohne Abschirmung die Größe der zugehörigen räumlichen Winkelzone und damit auch die Größe des der Ausblendung äquivalenten Winkels an. An Stelle dieser nicht realisierbaren allseitig gleichmäßigen Strahlung wurde ein Radiumpräparat in konstanter und gegenüber den Apparatdimensionen großer Entfernung ($r = 2{,}23$ m) in einer vertikalen Ebene um die Ionisationskammer herumgeführt und die dadurch hervorgerufene Ionisation bei verschiedenen Winkeln gemessen. Durch Multiplizieren der graphisch ausgewerteten mittleren Intensität in einem Winkelbereich mit der Größe der zugehörigen räumlichen Winkelzone ließ sich die Einstrahlung bei der untersuchten Bleiabschirmung für die nicht herstellbare allseitige gleichmäßige Hilfsstrahlung berechnen. Durch Vergleich dieses Wertes mit der Gesamteinstrahlung, die sich durch Multiplizieren der gesamten Fläche mit der ohne Abschirmung erhaltenen mittleren Ionisation ergab, erhielt man dann den der Ausblendung äquivalenten Winkel. Die so berechneten Winkel

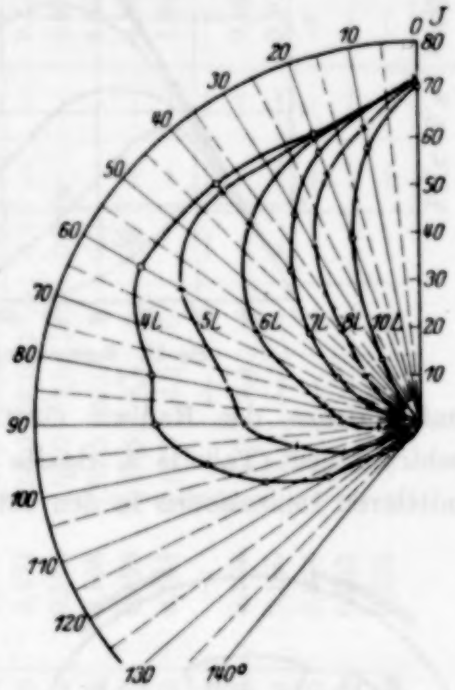


Fig. 12.
Bestimmung der äquivalenten Winkel. I.

[1]) Messungen an geeigneteren Orten und mit verbesserter Apparatur sind in Vorbereitung.

gelten allerdings nur für eine Strahlung, die in ihren Eigenschaften nicht wesentlich von der normalen Radiumstrahlung abweicht. Die Rechnung und Auswertung sind in der Tabelle 5 und 6 und Fig. 12 und 13 ausgeführt. Fig. 12 enthält die Ionisierungen für die verschiedenen Winkel,

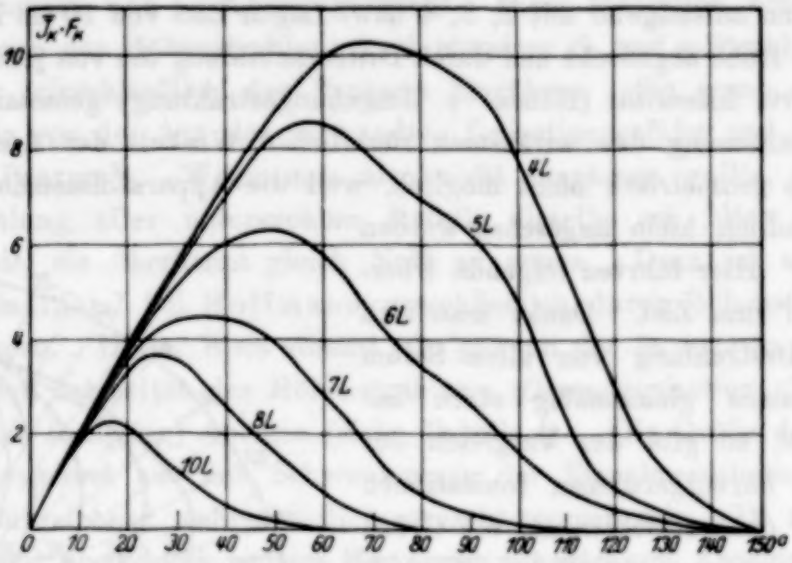


Fig. 13. Bestimmung der äquivalenten Winkel. II.

unter denen das Radium einstrahlte, und für die entsprechenden Abschirmungen (Tabelle 5, Spalte 2 bis 7). Aus ihr sind graphisch die mittleren Ionisationen in den betreffenden Bereichen ermittelt (Tabelle 5, Spalte 9 bis 14). Die letzten 6 Spalten enthalten die Einstrahlung, die bei einer allseitig gleichmäßigen Strahlung von der Stärke des Radiumpräparats vorhanden gewesen wäre. (Mittlere Ionisation multipliziert mit der Größe der zugehörigen räumlichen Winkelzone.) Diese Werte sind in Fig. 13 eingezeichnet. Tabelle 6 enthält die Umrechnung auf die äquivalenten Winkel (Spalte 1 bis 5) und die Berechnung der zu jeder Abdeckung gehörenden Größe der äquivalenten räumlichen Winkelzone (Spalte 6). Durch Verbindung dieser Messungen mit den Absorptionsmessungen der Umgebungs- und Höhenstrahlung erhält man für die verschiedenen Richtungen die Strahlungsdichten der einfallenden Strahlung, die in 10 cm Pb absorbiert wird und sich aus Höhen- und Umgebungs-

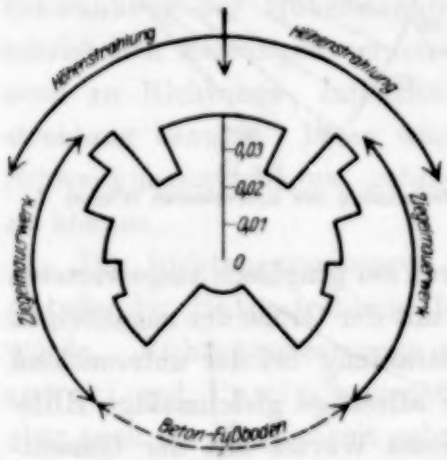


Fig. 14. Richtungsverteilung der Umgebungs- und Höhenstrahlung (relative Dichten).

Tabelle 5.

Eichungen mit Radium zur Bestimmung des wirksamen Winkels.

Winkel ϑ	Gemessene Ionisation bei Lagen Blei						$\cos\vartheta$	$F_K = \cos\vartheta_K - \cos\vartheta_{K+1}$	Mittlere Ionisation in dem Bereich						$\bar{J}_K \cdot F_K = \bar{J}(\cos\vartheta_K - \cos\vartheta_{K+1})$ für Lagen Blei					
	4 J	5 J	6 J	7 J	8 J	10 J			$\bar{J}_4$	$\bar{J}_5$	$\bar{J}_6$	$\bar{J}_7$	$\bar{J}_8$	$\bar{J}_{10}$	4	5	6	7	8	10
0°	70,5	72,1	71,6	70,7	72,4	71,4	1,000		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	62,7	58,2	0,985	0,015	69,0	9,0	69,0	69,0	67,0	64,5	1,03	1,03	1,03	1,03	1,00	0,97
20	64,3	64,2	63,2	59,5	55,1	40,9	0,940	0,045	65,0	65,0	65,0	63,0	59,0	50,0	2,92	2,92	2,92	2,84	2,66	2,25
30	—	—	—	49.9	42,8	15,3	0,866	0,074	64,0	63,0	62,0	56,0	49,0	23,0	4,74	4,66	4,60	4,15	3,63	1,70
40	65,5	63,7	54,3	41,0	24,4	2,2	0,766	0,100	65,0	63,0	57,0	45,0	31,0	8,0	6,50	6,30	5,70	4,50	3,10	0,80
50	—	—	—	30,0	14,4	—	0,643	0,123	65,0	63,0	51,0	35,0	17,0	2,0	8,00	7,75	6,28	4,30	2,09	0,25
60	65,8	56,4	38,8	18,7	5,6	0,6	0,500	0,143	66,0	60,0	43,0	23,2	8,0	1,0	9,45	8,60	6,18	3,33	1,15	0,15
70	—	—	—	10,2	0,8	—	0,342	0,158	65,0	52,0	33,0	14,0	3,0	0,6	10,30	8,23	5,22	2,22	0,48	0,10
80	55,9	39,7	19,2	4,3	—	—	0,174	0,168	59,0	43,0	23,0	6,0	0,7	—	9,90	7,22	3,86	1,01	0,12	—
90	54,7	36,4	15,5	1,0	0,6	—	0,000	0,174	56,0	38,0	17,5	3,0	—	—	9,75	6,62	3,05	0,52	—	—
100	44,4	25,9	8,7	—	—	—	0,174	0,174	51,0	32,5	12,0	0,9	—	—	8,89	5,66	2,09	0,15	—	—
110	33,4	15,9	2,7	0,6	—	—	0,342	0,168	39,5	20,0	5,1	0,7	—	—	6,65	3,36	0,90	0,10	—	—
120	21,3	8,1	0,9	—	—	—	0,500	0,158	27,5	8,5	2,0		—	—	4,35	1,34	0,32	—	—	—
130	8,6	2,7	—	—	—	—	0,643	0,143	13,5	4,2	0.7		—	—	1,93	0,60	0,10	—	—	—
138	6,4	1,3	0,6	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
140	—	—	—	—	—	—	0,766	0,123	7,0	2,4	—			—	0,86	0,30	—		—	—
150	—	—	—	—	—	—	0,866	0,100	3,0	—	—	—	—	—	0,30	—	—		—	—
160	—	—	—	—	—	—	0,940	0,074	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
170	—	—	—	—	—	—	0,985	0,045	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
180	—	—	—	—	—	—	1,000	0,015	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—
														$\Sigma \bar{J}_K \cdot F_K$	85,57	64,59	42,25	24,15	15,23	6,22

Tabelle 6.

Richtungsmessungen des weichen Anteils der Höhenstrahlung.

Lagen Blei	$\Sigma \bar{J}_K \cdot F_K$	$\frac{\Sigma \bar{J}_K \cdot F_K}{J_0 \cdot \Sigma F_K} = 1 - \cos\varphi$	$\cos\varphi$	Äquivalenter Winkel φ	$\Delta \Sigma \bar{J}_K \cdot F_K$	ΔJ in 10 cm Pb	$\frac{\Delta J_K}{\Delta \Sigma \bar{J}_K \cdot F_K}$ (Strahlungsdichte)	Gebäudestrahlung (relative Dichte)	Höhenstrahlung, in 10 cm absorbiert (relative Dichte)	Höhenstrahlung in % (0,045 = 100 % gesetzt)	Intensität der Höhenstrahlung in dem betreffenden Winkel J
0	~ 130,0	2,00	− 1,00	180°	—	—	—	—	—	—	—
2	~ 112,0	1,74	− 0,74	138	18,0	0,15	0,008	0,008	—	—	—
4	85,57	1,316	− 0,316	108	26,5	0,83	0,030	0,030	—	—	—
5	64,59	0,994	+ 0,006	90	20,98	0,56	0,027	0,030	—	—	—
6	42,25	0,650	+ 0,350	69	22,34	0,68	0,031	0,030	—	—	—
7	24,15	0,372	+ 0,628	51	18,10	0,68	0,038	0,030	0,008	18	0,14
8	15,23	0,235	+ 0,765	40	8,92	0,40	0,045	0,015*)	0,030	67	0,27
10	6,22	0,096	+ 0,904	25,3	9,01	0,24	0,026	—	0,026	58	0,24
∞	0,00	—	—	—	6,22	0,24	0,039	—	0,039	87	0,24
					$\Sigma \Delta J = 3{,}78$					$\Sigma \Delta J_H = 0{,}89$	

*) Hier strahlt das Ziegelmauerwerk der Baracke wohl gar nicht mehr, dafür aber noch ein auf der einen Seite liegendes Nachbargebäude in die Ionisationskammer, so daß dieser Wert der Korrektion hier sehr unsicher ist.

strahlung zusammensetzt (Tabelle 6, Spalte 8, und Fig. 14). Man erkennt deutlich die minimale Strahlung des Betonfußbodens und die wesentlich stärkere des Ziegelmauerwerks. Die Strahlung von den Seiten wird dort größer, wo sich noch die Höhenstrahlung überlagert. Mit Aufhören der Gebäudestrahlung fällt die Strahlungsdichte plötzlich stark ab, um dann bei senkrechter Inzidenz wieder erheblich anzusteigen (siehe Fig. 1). Bei den beiden letzten Bereichen strahlt nur noch reine Höhenstrahlung in die Apparatur.

Leider genügt die Genauigkeit der Messungen, die vor allem durch die Unsicherheit der wegen der Gebäudestrahlung anzubringenden Korrektion begrenzt ist, noch nicht, um die Ergebnisse exakt quantitativ verwerten zu können. Fig. 15 stellt einen Versuch dazu dar. Die

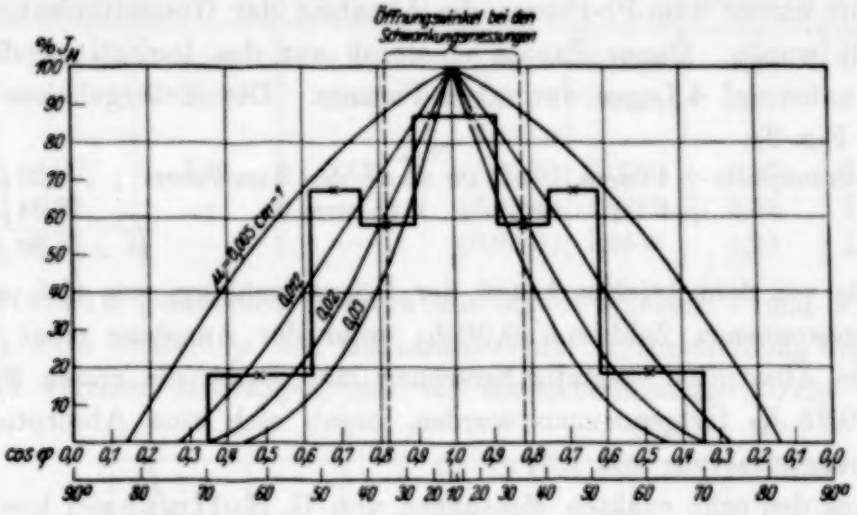


Fig. 15. Berechnete Intensitäten für verschiedene μ-Werte und Einfallswinkel. × Beobachtet.

ausgezogenen Linien geben die berechnete prozentuale Intensitätsverteilung einer aus dem Kosmos kommenden Strahlung unter Ausblendung durch die Atmosphäre an. Die Rechnung fußt auf der Voraussetzung, daß keine Streuung auftritt und die Absorption entsprechend den Elektronenzahlen vor sich geht, so daß die Atmosphäre gleich 1150 mm Pb gesetzt werden kann. [Es ist $(Z/A)_{Pb} = 0{,}396$ und $(Z/A)_{Luft} \sim 0{,}50$, also 1 mm $Hg_{Luft} = 1{,}52$ mm Pb.] Die berechneten Werte sind für verschiedene Absorptionskoeffizienten und gleiche räumliche Winkel aufgetragen. Aus der Treppenkurve, die den beobachteten Werten entspricht (siehe Tabelle 6), folgt unter obigen Voraussetzungen für den zwischen 0 und 10 cm Pb absorbierten Teil der Höhenstrahlung ein Absorptionskoeffizient von etwa 0,02 cm^{-1} (der Wert zwischen 40 und 50° wurde als besonders unsicher angenommen; siehe die An-

merkung bei Tabelle 6). Diesem Wert darf keine große Genauigkeit zugeschrieben werden, er befindet sich aber in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Myssowski und Tuwim[1]), die aus ihren Richtungsmessungen auf einen Absorptionskoeffizienten derselben Größe schließen. Auf die Schwierigkeiten, die sich aus diesem Wert ergeben, wird weiter unten hingewiesen werden.

Rechnet man aus den bei den Richtungsmessungen erhaltenen Strahlungsdichten (Tabelle 6, Spalte 8) die Intensitäten der Höhen- und der Umgebungsstrahlung aus, so ergibt sich, daß durch allseitig 10 cm Pb rund $0{,}90\,J_H$ Höhenstrahlung und rund $2{,}90\,J_U$ Umgebungsstrahlung absorbiert worden waren.

Diese Berechnung wurde durch eine zweite Messung geprüft, derart, daß mit einem 3 cm-Pb-Panzer die Abnahme der Gesamtionisation festgestellt wurde. Dieser Panzer umschloß nur das Ionisationsgefäß und stand unten auf 4 Lagen des 10 cm-Panzers. Die Meßergebnisse waren (siehe Fig. 2):

Grundplatte + 4 Lagen 10 cm Pb ohne den 3 cm-Panzer . .	$4{,}20\,J$
„ + 4 „ 10 „ „ mit dem 3 „ . .	$2{,}24\,J$
	$D = 1{,}96\,J$

Da von dem weichen Anteil der Höhenstrahlung, wie sich aus der oben gewonnenen Zahl von $0{,}90\,J_H$ unter der Annahme einer gleichmäßigen Absorption vorläufig berechnen läßt, durch die ersten 3 cm Pb etwa $0{,}35\,J_H$ fortgenommen wurden, ergab sich eine Absorption der Umgebungsstrahlung von $1{,}61\,J$.

Aus den sehr exakten Messungen von G. Hoffmann[2]) kann man berechnen, daß die Umgebungsstrahlung durch 3 cm Pb zu 83% absorbiert wird, so daß in diesem Falle noch $0{,}33\,J$ hindurchgegangen sind. Hieraus ergibt sich für die von der 4. Lage Blei an eintretende Umgebungsstrahlung ein Wert von $1{,}94\,J$, während sich aus den Richtungsmessungen in guter Übereinstimmung ein solcher von $1{,}97\,J$ errechnet.

(Tabelle 6: $[20{,}98 + 22{,}34 + 18{,}10 + \frac{1}{3}\cdot 8{,}92]\cdot[0{,}030] = 1{,}97$.)

Die in den ersten 10 cm Pb im Meeresniveau absorbierte Intensität der Höhenstrahlung ergibt sich hieraus zu

$$4{,}20\,J_G - 1{,}94\,J_U - 0{,}50\,J_R = 1{,}76\,J_H.$$

Aus den Richtungsmessungen folgt durch Verknüpfung mit den Messungen hinter allseitig 10 cm Pb (Tabelle 4)

$$0{,}90\,J + (1{,}62 - 0{,}50)\,J = 2{,}02\,J_H.$$

[1]) L. Myssowski und L. Tuwim, l. c.
[2]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 422, 1927.

Da die Richtungsmessungen wohl ungenauer sind, dürfte der wahrscheinliche Wert etwa bei $1{,}85\,J_H$ liegen (unter Annahme des berechneten Restganges der Apparatur von $0{,}50\,J$). Dieser Wert wird im nächsten Abschnitt bei den Absorptionskurven benutzt werden.

V. Zur Bestimmung von Bleiabsorptionskoeffizienten wurden die eigenen Ergebnisse hinter allseitig 0, 10 und 20 cm Pb mit den von

Tabelle 7. Absorptionsmessungen mit allseitiger Abschirmung.

Dicke des Panzers von Pb cm	Gesamtionisation in Hoffmanns Apparatur J	Gesamtionisation bei meinen Messungen	I: Gesamtionisation minus berechnetem Restgang ($J_R = 0{,}50$)	I: Diese Werte Hoffmanns Messungen angepaßt ($-0{,}02\,J$)	I: $\log J_H$	II: Unter Zugrundelegung des Erdwertes als „Restwert" ($J'_R = 1{,}15$)	II: $\log J'_H$
0	—	2,35	1,85	1,83	0,2625	1,20	0,0792
10	—	1,62	1,12	1,10	0,0414	0,47	$\bar{1}$,6721
				1,00			
20	1,00	1,52	1,02	(1,00 H)	0,0000	0,37	$\bar{1}$,5682
30	0,96	—	—	(0,96 H)	$\bar{1}$,9823	0,33	$\bar{1}$,5185
40	0,92	—	—	(0,92 H)	$\bar{1}$,9638	0,29	$\bar{1}$,4624

G. Hoffmann gefundenen Werten kombiniert (Tabelle 7 und Fig. 16 und 17). Da letztere ja den Maximalwert der Höhenstrahlung ergeben, sind die eigenen Messungen, um für die Abschirmung 20 cm Über-

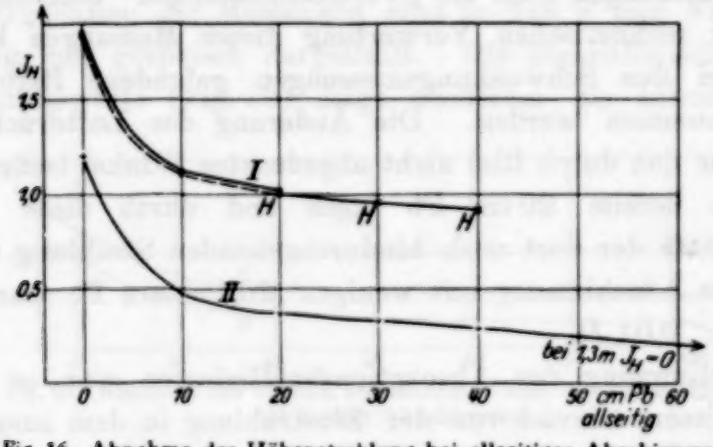


Fig. 16. Abnahme der Höhenstrahlung bei allseitiger Abschirmung.

einstimmung zu erhalten, um $0{,}02\,J$ tiefer gesetzt worden. Die darunter befindliche Kurve gibt die entsprechenden Intensitäten unter Annahme des höheren „Restwertes" (siehe Kapitel I, „Erdmessungen", Erdabschirmung genügend für völlige Absorption der Höhenstrahlung). Fig. 17 enthält die logarithmische Auftragung. Man erkennt, daß der

Abfall sich nicht durch eine homogene Strahlung erklären läßt; in dem ersten Teil der Kurve ist der partielle Absorptionskoeffizient[1]) gleich 0,051 bzw. 0,090 cm^{-1}, und von etwa 20 cm Pb ab gleich 0,0042 bzw. 0,012 cm^{-1}, je nach Annahme des Restwertes.

Der starke Abfall innerhalb der ersten 10 cm Pb konnte die Vermutung aufkommen lassen, daß die Berechnung des Höhenstrahlungswertes bei der Abschirmung 0 trotz aller Vorsicht doch nicht zu Recht erfolgt sei und noch radioaktive Verunreinigungen der Luft eine Rolle spielen konnten. Es wurden deshalb noch weitere Absorptionsmessungen in dem durch den Schwankungsaufbau bedingten Öffnungswinkel gemacht, wobei der äußere Bleipanzer fortgenommen und zur oberen Abschirmung benutzt wurde. An den Seiten betrug also die Abschirmung jetzt nur 10 cm, während sie in dem freien Öffnungswinkel von 0 bis $\pm 33°$ bis auf 60 cm Pb vergrößert werden konnte. Wegen des zum Teil schrägen Durchsetzens der Schicht war die mittlere wirksame Schichtdicke, wie sich leicht zeigen läßt, bei dem hier in Frage kommenden Öffnungswinkel von $\pm 33°$ um 10% größer. Da hier hauptsächlich die senkrecht einfallende Strahlung untersucht wird, sollen diese Messungen kurz als „Vertikalmessungen" bezeichnet werden.

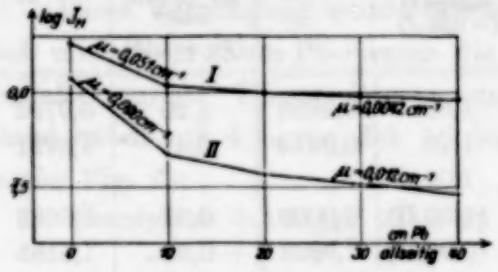


Fig. 17. Absorptionskurven der Höhenstrahlung bei allseitiger Abschirmung.

Bei der rechnerischen Verwertung dieser Messungen konnte nun auch der bei den Schwankungsmessungen gefundene Barometereffekt zu Hilfe genommen werden. Die Änderung des Luftdruckes machte sich ja nur für den durch Blei nicht abgedeckten Winkel bemerkbar, weil außen herum bereits 20 cm Pb lagen und durch diese Abdeckung wegen der Härte der dort noch hindurchgehenden Strahlung der Einfluß einer weiteren Abschirmung mit wenigen Millimetern Pb sehr klein war (rechnerisch $< 0{,}01\,J$).

Zur Bestimmung der Absorptionskoeffizienten war es noch notwendig zu wissen, wieviel von der Einstrahlung in dem ausgeblendeten Winkel erfolgte. Denn für die harte Komponente war die Abschirmung durch die 10 cm Pb bei weitem nicht vollständig, und es ging noch ein großer Teil durch das Blei hindurch. Aus der bereits vorher besprochenen

[1]) Unter dem „partiellen" Absorptionskoeffizienten wird hier der Absorptionskoeffizient verstanden, der der Abnahme der Intensität des Strahlengemisches in dem betreffenden Bereich entspricht.

Fig. 15 ist die theoretische Verteilung der Höhenstrahlung für verschiedene Richtungen und Absorptionskoeffizienten zu entnehmen. Aus ihr ergibt sich, daß außerhalb des Winkels von $\pm 33^0$ noch 68% bzw. 53% hindurchgehen, wenn man die vorher gefundenen Absorptionskoeffizienten $\mu = 0{,}005$ bzw. 0,012 (je nach Wahl des Restganges) zugrunde legt. Von der bei den Vertikalmessungen erhaltenen Gesamtionisation sind also außer dem Restgang von 0,50 bzw. $1{,}15\,J$ noch 68% von $1{,}12\,J = 0{,}75\,J$ bzw. 53% von $0{,}47\,J = 0{,}25\,J$ abzuziehen, um die Ionisation zu erhalten, die durch nur in den Winkel einfallende Strahlung erzeugt worden ist.

Tabelle 8.

„Vertikalmessungen" (Absorptionsmessungen im Winkel von $\pm 33^0$).

Absorptionsschicht	Wirksame Dicke in mm Pb	Gesamtionisation J	I		II	
			$J_H = J - 1{,}25$	$\log J_H$	$J'_H = J - 1{,}40$	$\log J'_H$
Luftdruckabnahme						
17 mm Hg .	— 29	1,99	0,74	$\bar{1}{,}869$	0,59	$\bar{1}{,}771$
0	0	1,88	0,63	799	0,48	681
60 mm Al [1])	+ 19	1,83	0,58	763	0,43	633
30 mm Pb .	+ 33	1,79	0,54	732	0,39	591
60 mm Pb .	+ 66	1,70	0,45	653	0,30	477
100 mm Pb .	+ 110	1,62	0,37	568	0,22	342
200 mm Pb [2])	+ 220	1,57	0,32	505	0,17	230
400 mm Pb [2])	+ 440	1,54	0,29	462	0.14	146
600 mm Pb [2])	+ 660	1,51	0,26	415	0,11	041

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 8 und Fig. 18 und 19 zahlenmäßig und graphisch dargestellt. Die logarithmische Auftragung der Intensitätswerte (Fig. 19) zeigt wiederum die Inhomogenität der

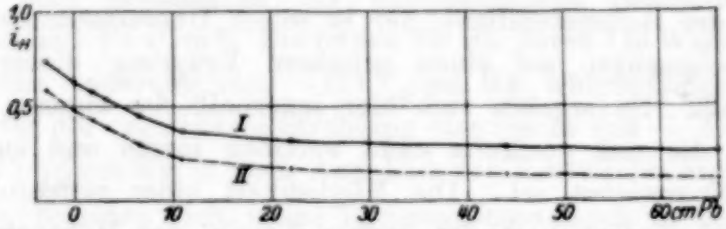


Fig. 18. Abnahme des vertikal einfallenden Teiles der Höhenstrahlung bei starker Abschirmung.

Strahlung. Die jetzt berechneten partiellen Absorptionskoeffizienten stimmen mit den vorher angegebenen (s. Fig. 17) befriedigend überein und bestätigen die Hoffmannschen Messungen mit starken Bleipanzerungen.

[1]) Ein Streuungseinfluß des Al war hier nicht nachzuweisen.

[2]) Aus den Registrierungen mit diesen Abschirmungen sind die Angaben über die mittleren Fehler gewonnen.

Der gleichmäßige Abfall innerhalb der ersten 10 cm Pb widerlegt die vorher ausgesprochene Vermutung, daß das Holzdach oder der Emanationsgehalt der Luft noch eine merkbare Zusatzionisation geben könnten, denn dann hätte der Abfall in den ersten 3 cm Pb ein viel stärkerer sein müssen. Auch der Barometereffekt paßt sich sehr gut in den Verlauf der Kurve ein. Der partielle Absorptionskoeffizient ist aber mehr als doppelt so groß, wie sich aus den Richtungsmessungen für den durch 10 cm Pb absorbierten Teil der Höhenstrahlung ergibt. Die Diskrepanz wird noch viel größer, wenn man versucht, die gefundene Intensitätskurve der durchdringenden Strahlung aus zwei Komponenten zusammenzusetzen, deren harte ungefähr den kleinsten hier gefundenen Absorptionskoeffizienten besitzt. Dann ergibt sich für die weiche Komponente, die den starken Abfall zwischen 0 und 10 cm Pb verursacht, ein solcher von sogar $\mu = 0{,}11\,\mathrm{cm}^{-1}$. Dies führt aber in größeren Höhen zu Intensitäten, die die dort beob-

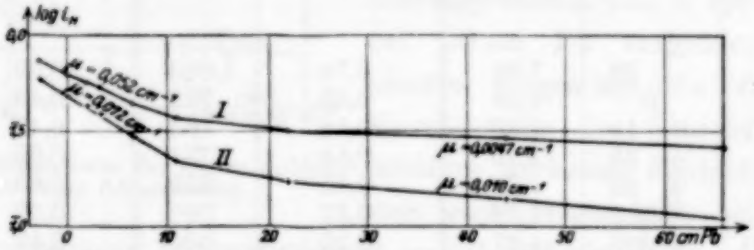


Fig. 19. Absorptionskurven des vertikal einfallenden Teiles der Höhenstrahlung.

achteten um 50 bis 100 % übertreffen, so daß eine solch einfache Überlegung nicht ohne weiteres zulässig ist. Gegen die Annahme, daß diese weiche Strahlung durch Höhenstrahlung ausgelöste Sekundärstrahlung ist (Millikan), spricht andererseits neben den Richtungsmessungen der Barometereffekt, der in seiner Übereinstimmung mit den Absorptionsmessungen auf einen primären Ursprung dieser Strahlung schließen läßt. So ergeben sich hier innerhalb der eigenen Messungen Gegensätze, die sich vorläufig nicht vereinen lassen und auf die ganz besonders hingewiesen sei. Die Möglichkeit einer meteorologisch bedingten Abhängigkeit auch des harten Anteils der Höhenstrahlung sei hier nur erwähnt. Messungen darüber sind im Gange.

VI. Zum Schluß seien die hier gewonnenen Versuchsergebnisse kurz mit denen anderer Autoren verglichen.

Das Ergebnis meiner Schwankungsmessungen ist unvereinbar mit den Angaben von Kolhörster und von Büttner über die Schwankungen im Meeresniveau. Da Herr Kolhörster über seine Messungen leider nur so allgemeine Angaben macht, daß eine kritische Diskussion des

Zahlenmaterials unmöglich ist, können nur die Büttnerschen Zahlenwerte zum Vergleich herangezogen werden. Es scheint mir daraus zu folgen, daß Herr Büttner die Genauigkeit seiner Messungen überschätzt hat. Gegen die Ablesemethode, die bei dem auch von Büttner benutzten Kolhörsterschen Apparat im allgemeinen angewandt wird (Beobachten der Wanderung des Fadens über viele Stunden mit nur einmaliger Aufladung, also Ablesen an verschiedenen Stellen und mit verschiedenen Spannungswerten), lassen sich schwere Bedenken anführen. Vor allem sei darauf hingewiesen, daß dadurch die Messungen nicht mehr unabhängig voneinander sind und jeder Fehler bei der einen Ablesung einen umgekehrten bei der nächsten bedingt. Aus meinen Messungen dürfte hervorgehen, daß, wenn überhaupt zeitlich periodische Schwankungen der Höhenstrahlung im Meeresniveau auftreten, diese um etwa eine Zehnerpotenz kleiner sein müssen als bisher angenommen.

Selbstverständlich richtet sich der Zweifel an den Schwankungen nur gegen die im Meeresniveau angeblich gefundenen. Wie bereits zu Eingang erwähnt, können in größerer Höhe durch das eventuelle Vorhandensein weicherer Komponenten auch prozentual größere Schwankungen auftreten als im Meeresniveau. Trotzdem dürfte wegen der Einwände, die sich gegen die Beobachtungsweise der anderen Herren erheben lassen, eine Nachprüfung der Schwankungsergebnisse in größerer Höhe mit exakteren Apparaturen zu erwägen sein, besonders da dort meines Wissens ein etwaiger Barometereinfluß niemals untersucht worden ist, er aber bei weicheren Strahlen noch stärker auftreten dürfte.

Der von mir bei den Schwankungsmessungen beobachtete Luftdruckeinfluß ist eine Bestätigung der entsprechenden Beobachtungen von Myssowski und Tuwim[1]). Sie finden für die durch 1 m Wasser gefilterte Strahlung eine Änderung von $-0{,}7\,\%/\text{mm Hg}$, während sich aus meinen Messungen für die ungefilterte Strahlung eine solche von $-1{,}0\,\%/\text{mm Hg}$ bzw. $-1{,}35\,\%/\text{mm Hg}$ je nach Annahme des Restwertes ergibt.

Ebenso befinden sich meine Richtungsmessungen in befriedigender Übereinstimmung mit den russischen Ergebnissen. Daß aber die aus beiden Arten von Messungen berechneten Absorptionskoeffizienten gar nicht übereinstimmen, sei hier nochmals betont. Myssowski und Tuwim hielten bei ihren Messungen, von denen die Barometermessungen sicherlich wesentlich ungenauer waren, die Unterschiede noch für innerhalb ihrer Versuchsfehler liegend, was bei den hiesigen Messungen nicht mehr der

[1]) L. Myssowski und L. Tuwim, l. c.

Fall sein dürfte. Auf diese Diskrepanz, die vorläufig mit den bisherigen Annahmen nicht erklärt werden kann, sei auch hier wiederum hingewiesen.

Die von mir ausgeführten Absorptionsmessungen bestätigen zunächst die von G. Hoffmann gefundenen Resultate bei starken Bleipanzern. Der daraus unter Zugrundelegung der „Erdmessungen" berechnete Absorptionskoeffizient ist noch kleiner als die niedrigsten Angaben von Kolhörster und Millikan. In dem von G. Hoffmann nicht gemessenen Bereich von 0 bis 20 cm Pb zeigt sich jedoch eine wesentlich weichere Strahlung. Trotzdem weichen die Intensitätsangaben dann noch erheblich von denen Kolhörsters und Büttners ab (Tabelle 9). Die Übereinstimmung hierin wird durch die Annahme des niedrigeren Restwertes der Apparatur besser, wie er aus der Zahl der α-Teilchen berechnet und durch die Schwankungsmessungen wahrscheinlich gemacht wird. Die dann resultierenden Absorptionskoeffizienten liegen aber bei starken Abschirmungen ganz wesentlich unterhalb und bei schwachen oberhalb der aus den Wassermessungen berechneten Werte. Die Wassermessungen von Kolhörster[1]) und Büttner[1]) befinden sich mit denen von Millikan[2]), wie man sich leicht überzeugen kann, in ihrem unteren Teil in befriedigender Übereinstimmung, während die von Myssowski und Tuwim[3]) eine viel stärkere Absorption bei gleichen Versenktiefen ergaben. Daß Millikan einen anderen μ-Wert erhält, beruht auf der exakteren Verwertung und Berücksichtigung des nicht nur senkrechten Einfalls der Strahlen. Zwischen diesen Wassermessungen, die wohl als gesichert anzusehen sind, und den Bleimessungen von G. Hoffmann und mir bestehen aber in bezug auf die daraus resultierenden μ-Werte noch so große Diskrepanzen, daß nach einem prinzipiellen Unterschied gesucht werden muß[4]). Dagegen ist die Übereinstimmung zwischen den Bleimessungen von Büttner und den hiesigen durchaus befriedigend; Büttner findet hinter allseitig 5 cm Pb 1,3 J_H, während aus der hier gewonnenen Intensitätskurve (Fig. 16) exakt der gleiche Wert folgt, wenn man den aus den Schwankungsmessungen berechneten niedrigeren Restwert als richtig annimmt (Annahme I). Die Differenz bei den Anfangswerten (Abschirmung Null im Meeresniveau, Büttner 2 J, Steinke 1,85 J) ist nicht so wesentlich, wenn man die Schwierigkeiten

---

[1]) W. Kolhörster, siehe die Zitate auf der ersten Seite. K. Büttner, ZS. f. Geophys. **2**, 190, 1926.

[2]) R. A. Millikan and G. H. Cameron, Phys. Rev. **28**, 851, 1926.

[3]) L. Myssowski und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925.

[4]) Siehe die Einwände von G. Hoffmann, Phys. ZS. **27**, 291, 1926

Tabelle 9. Intensitäten und Absorptionskoeffizienten der Höhenstrahlung.

	Intensität im Meeresniveau			Absorptionskoeffizient	Art der Messungen	Bereich
	ohne Abschirmung J	hinter allseitig 5 cm Pb J	hinter allseitig 10 cm Pb J			
Kolhörster[1]) .	2,0	—	—	$\mu_{H_2O} = 2{,}2 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$	Luft- u. Wasser-messungen	Von 9300 m Höhe bis 10 m Wasser unter Meeresniveau
Büttner[2]) . .	2,0	1,3	—	$\mu_{H_2O} = 2{,}4 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$	ebenso	Von 6500 m Höhe bis 10 m Wasser unter Meeresniveau
	—	—	—	$\mu_{Pb} = 0{,}086\,\mathrm{cm}^{-1}$	Blei-messungen	Meeresniveau bis alls. 5 cm Pb
Myssowsky und Tuwim[3]) . .	—	—	—	$\mu_{H_2O} = 3{,}6 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$	Wasser-messungen	Meeresniveau bis 10 m H_2O
	—	—	—	$\mu_{H_2O} = 2{,}8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1}$	Richtungs-messungen	Von 0 bis 1 m H_2O
Millikan[4]) . .	1,7 (ber.)	—	—	$\mu_{H_2O} = \begin{cases} 3{,}0 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1} \\ 1{,}8 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^{-1} \end{cases}$	Luft- u. Wasser-messungen	Von 3500 m Höhe bis 17 m Wasser unter Meeresniveau
Hoffmann[5]) . .	—	—	max 1,1	$\mu_{Pb_{min}} = 0{,}0046\,\mathrm{cm}^{-1}$	Blei-messungen	Von 20 bis 40 cm Pb unter Meeresniveau
Steinke . . I.	max 1,85[6])	1,3	1,1	$\mu_{Pb_{min}} = \begin{cases} 0{,}051\ \mathrm{cm}^{-1} \\ 0{,}0045\,\mathrm{cm}^{-1} \end{cases}$	ebenso	Von 0 bis 10 cm Pb Von 20 bis 60 cm Pb
II.	min 1,2[6])	0,7	0,5	$\mu_{Pb_{max}} = \begin{cases} 0{,}08\ \mathrm{cm}^{-1} \\ 0{,}011\,\mathrm{cm}^{-1} \end{cases}$	ebenso	Von 0 bis 10 cm Pb Von 20 bis 60 cm Pb
				$\mu_{Pb} = 0{,}02\,\mathrm{cm}^{-1}$	Richtungs-messungen	Von 0 bis 10 cm Pb

[1]) W. Kolhörster, ZS. f. Phys. **36**, 147, 1926. — [2]) K. Büttner, ZS. f. Geophys. **2**, 190, 1926. — [3]) L. Myssowsky und L. Tuwim, ZS. f. Phys. **35**, 299, 1925; **36**, 615, 1926. — [4]) R. A. Millikan und G. H. Cameron, Phys. Rev. **28**, 851, 1926. — [5]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 424, 1927 (Annahme III). — [6]) Unsicher.

gerade bei dieser Messung bedenkt. Beiden Bleimessungen gemeinsam ist der überaus starke Abfall der Höhenstrahlungsintensität durch die ersten Zentimeter Blei, während nachher die Absorption viel schwächer erfolgt. Es will mir scheinen, daß man hier vielleicht den von G. Hoffmann[1]) geforderten Sprung in der Absorptionskurve hat, der auf den Übergang von dem einen Absorptionsmittel (Luft) in das andere (Blei) zurückgeführt werden könnte. Dieselbe Büttnersche Apparatur, die beim Übergang zum Blei diesen Sprung zeigt, gibt, wenn sie in demselben Absorptionsmedium bleibt (Luft oder Wasser), eine kontinuierlich verlaufende Absorptionskurve. Eine solche Vorstellung würde auch die Schwierigkeiten vermeiden, die in Abschnitt V am Ende dargestellt worden sind, aber den Barometereffekt noch nicht einwandfrei erklären lassen. Sie wird sich leicht durch Messungen in größeren Höhen mit äquivalenten Bleiabschirmungen nachprüfen lassen. Die Diskrepanzen in den Endwerten der Absorptionskoeffizienten, je nachdem man sie aus Wasser- oder Bleimessungen berechnet, bleiben aber nach wie vor bestehen und können erst durch weitere Messungen geklärt werden[2]).

Die Messungen werden fortgesetzt.

Bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit bin ich von Herrn Professor G. Hoffmann mit Rat und Tat unterstützt worden. Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Professor Hoffmann hierfür wie überhaupt für die Überlassung der Apparatur zu den Messungen auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. W. Kaufmann bin ich für die Bereitstellung der Institutsmittel und für sein warmes, förderndes Interesse, welches er der Arbeit stets entgegenbrachte, ebenfalls zu großem Danke verpflichtet.

Ferner danke ich Herrn Prof. Gans für die leihweise Überlassung einiger Apparate und Herrn Prof. Schlossmacher für die Erlaubnis zur Benutzung der Baracke, in der die Messungen ungestört ausgeführt werden konnten.

Die Geldmittel und Apparate zur Durchführung der vorliegenden Arbeit waren teils von der Helmholtzgesellschaft, teils von dem Kaiser Wilhelm-Institut zur Verfügung gestellt, wofür beiden Gesellschaften bestens gedankt sei.

Königsberg i. Pr., I. Physik. Institut der Universität, März 1927.

---

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 419, 1927.
[2]) Siehe G. Hoffmann, Phys. ZS. **27**, 291, 1926.

Die $K\beta_1$-Linien von Natrium, Magnesium und Aluminium und die Abhängigkeit ihrer Wellenlängen von der chemischen Bindung.

Von **Torsten Wetterblad** in Upsala.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1927.)

Bei den drei Elementen Na, Mg und Al sind die Wellenlängen der $K\beta_1$-Linie sowohl für reines Metall als für Sauerstoffverbindungen gemessen. Erhebliche Verschiebungen, welche durch die Sauerstoffatome hervorgerufen sind, sind gefunden. Einige energetische Erwägungen sind mit Rücksicht auf die numerischen Resultate der Verschiebungen angestellt. Es wird gezeigt, daß ähnliche Verschiebungen auch bei den Halogenverbindungen von Na vorkommen. Einige Schätzungen der Größe dieser Verschiebungen sind mitgeteilt.

Bei seinen Messungen der Wellenlängen der $K\beta_1$-Linien der leichteren Elemente ist Hjalmar[1]) bis Na gegangen. Siegbahn und Thoraeus[2]) konnten keine Spur einer β_1-Linie bei F finden. In theoretischer Hinsicht steht dieser Befund in völligem Einklang mit der Auffassung, daß die β_1-Linie einem Übergang M- → K-Schale angehört. Bei F ist die M-Schale unbesetzt. Eine reelle β_1-Linie ist aber der Theorie gemäß erst bei Al zu erwarten. Von verschiedenen Gesichtspunkten ausgehend haben Bäcklin, Siegbahn und Thoraeus[3]) einerseits, L. de Broglie und Dauvillier[4]) andererseits die β_1-Linien von Na und Mg als semi-optische erklärt. Hjalmar[5]) hat bei Mg und Al nach einem Einfluß auf jene Wellenlängen durch die chemische Bindung gesucht, konnte aber einen solchen nicht finden. Lindh und Lundquist[6]) konstatierten Verschiebungen der β_1-Linie bei P, S und Cl, und neuerdings hat Bäcklin[7]) bei Si eine große Verschiebung der β_1-Linie gefunden, als er reines Si mit SiO_2 verglich.

Die vorliegende Untersuchung ist mit der Absicht ausgeführt, einige Aufschlüsse über den Einfluß der chemischen Bindung auf die Wellenlängen der β_1-Linie von Na, Mg und Al zu erhalten. Die Messungen

---

[1]) E. Hjalmar, Phil. Mag. **41**, 675, 1921.

[2]) M. Siegbahn und R. Thoraeus, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 24, 1924.

[3]) E. Bäcklin, M. Siegbahn und R. Thoraeus, Phil. Mag. **49**, 513 und 1326, 1925.

[4]) L. de Broglie und A. Dauvillier, ebenda S. 752, 1925.

[5]) E. Hjalmar, l. c.

[6]) A. Lindh und O. Lundquist, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 14, 34 u. 35, 1924; O. Lundquist, ZS. f. Phys. **33**, 901, 1925.

[7]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **38**, 215, 1926.

haben keinen hohen Grad von Genauigkeit angestrebt, was übrigens wegen der großen Breite und der zu vermutenden Inhomogenität der Linien kaum möglich und zwecklos ist.

Die Versuchsanordnung unterscheidet sich von derjenigen Hjalmars hauptsächlich betreffs der Spaltbedeckung. Hjalmar benutzte eine gefärbte Goldschlägerhaut, die im fraglichen Wellenlängengebiet die Strahlung sehr kräftig absorbiert. Ich habe mich einer Aluminiumfolie (durch Abätzen mit Kalilauge bis auf eine Dicke von etwa 3 μ gebracht) bedient. In einem einzigen Falle aber war die Goldschlägerhaut unvermeidlich: bei Aufnahme der β_1-Linie von metallischem Aluminium. Die Aluminiumfolie läßt in diesem Falle wegen der K-Absorptionskante fast nur die langwelligere Hälfte der Linie durch. Als Kristall wurde für Na und Mg Gips in erster Ordnung, für Al Glimmer in zweiter Ordnung benutzt. Die Wellenlängen sind für die beiden ersten Elemente auf diejenige von α_{12}, für Al auf Ag $L^{IV}_{\beta_1}$ bezogen. (Wellenlängen nach Siegbahn: Spektroskopie der Röntgenstrahlen.) Die Platten sind im ersten Falle mit dem Komparator, im zweiten photometrisch ausgemessen. Die Spaltbreite betrug 0,13 mm.

Natrium: Als Versuchssubstanz wurde zuerst metallisches Natrium genommen. Das weiche Metall wurde an die Kupferantikathode mit einer kleinen Glasscheibe angepreßt. Durch gutes Kühlen gelang es, die zu erwartende augenblickliche Verdampfung zu vermeiden und ein gutes Vakuum aufrecht zu erhalten. Die Platte zeigte zwei β_1-Linien. Um eine Kenntnis über die Herkunft dieser Linien zu bekommen, wurde eine Aufnahme mit in Luft verbranntem Na [Gemisch aus Oxyd, Hydroxyd und Carbonat[1])] gemacht, wobei nur die eine (langwelligere) Linie hervorkam (vgl. die Photometerkurven Fig. 1). Es muß also mit größter Wahrscheinlichkeit die kurzwelligere β_1-Linie als vom reinen Metalle, die langwelligere als von der Sauerstoffverbindung herrührend, betrachtet werden. Daß beide Linien bei Beschickung mit metallischem Natrium hervorkamen, muß darauf beruhen, daß sich eine sauerstoffhaltige Verbindung immer schnell an der Oberfläche bildet, welche aber durch das kräftige Bombardement der Elektronen durchdrungen wird[2]). Eine weitere Stütze dieser Auffassung bildet die Tatsache, daß bei geringer

[1]) Höhere Oxyde werden durch Elektronenbombardement vermutlich reduziert.

[2]) Das metallische Natrium verdampft allmählich und kondensiert sich an den Wänden des Metallrohres. Ebenso fällt Na an der Aluminiumfolie aus, was diese ziemlich rasch für die Strahlung undurchlässig macht.

Energieleistung und kälterer Antikathode die Verbindungslinie auf Kosten der Metallinie stärker hervortrat.

Die Verbindungslinie ist breiter und diffuser als die Metallinie. Es steht wohl außer Zweifel, daß die Verschiebung eine Wirkung des Sauerstoffatoms ist[1]). Inwieweit die Gegenwart von C- und H-Atomen diese

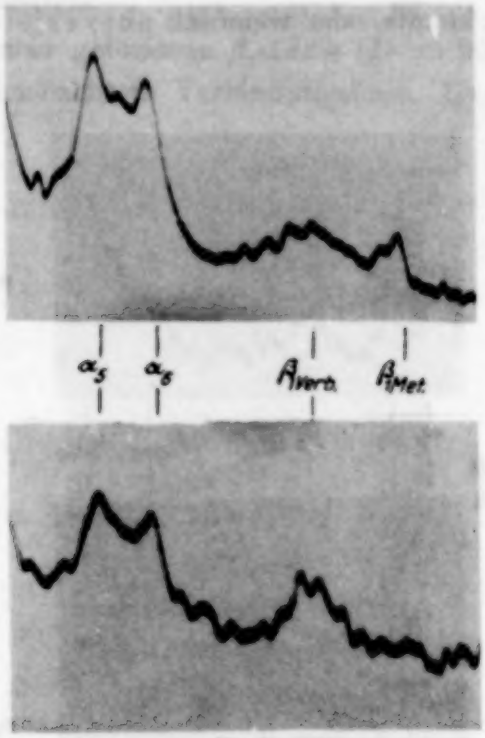


Fig. 1.

Verschiebung ein wenig modifiziert und somit die „Oxydlinie" breiter gemacht hat, läßt sich nicht entscheiden.

Ich habe folgende Werte der Wellenlängen, auf α_{12} bezogen, erhalten:

Metallinie	11 550	X-Einh.
Verbindungslinie	11 592	„
Differenz	42	„

Es ist zu bemerken, daß die von Hjalmar gefundene β_1-Linie bei Aufnahme mit Na_2SO_4 ($\lambda = 11\,591$ X-Einh.) sehr gut mit der hier gefundenen „Oxydlinie" übereinstimmt. Diese Tatsache stützt die Auffassung, daß für die Verschiebung das Sauerstoffatom maßgebend ist.

Magnesium. Hjalmar hatte bei seinen Messungen als Material $MgCl_2$, MgO und metallisches Mg-Band angewandt, konnte aber, wie

[1]) Vgl. O. Stelling, ZS. f. phys. Chem. **117**, 175, 1925; E. Bäcklin, ZS. f. Phys., l. c.

schon gesagt, keine Änderung der Wellenlänge mit der chemischen Zusammensetzung finden. Als ich inzwischen mit einer kleinen, an der Antikathode festgeklemmten Platte von metallischem Magnesium eine Aufnahme machte, fand ich, wie bei Natrium, zwei β_1-Linien, eine breite etwas diffuse und eine schmalere und schärfere. Wenn aber die Energieleistung kleiner gemacht wurde, so daß das Metall nicht mehr durch die Erhitzung zerstäuben konnte, oder wenn ich pulverisiertes Magnesium

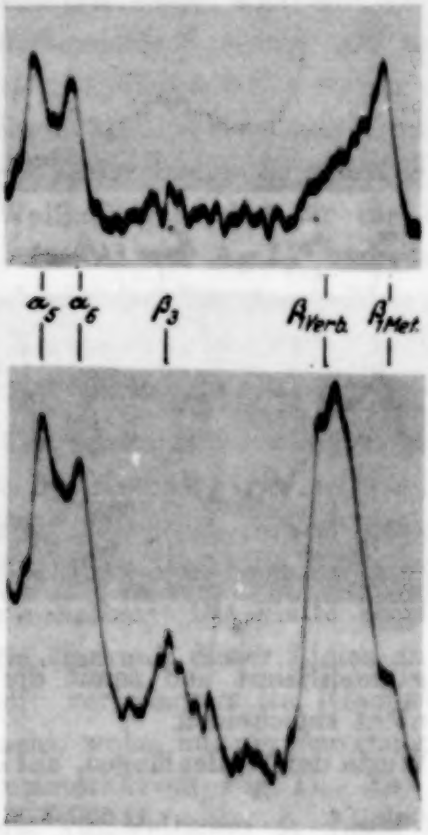


Fig. 2.

als Substanz wählte, verschwand die scharfe, kurzwelligere Linie fast vollständig und die breite Linie, dieselbe, die ich bei Aufnahme mit Magnesiumoxyd erhielt, nahm an Intensität zu (vgl. die Photometerkurven in Fig. 2). Die Erklärung dieser Erscheinung ist dieselbe wie bei Natrium. Wir haben also in der Tat auch bei Magnesium eine β_1-Linie, die dem reinen Metalle, und eine, die der Sauerstoffverbindung entspricht. Gewisse Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Oxydlinie nicht einfach, sondern zweifach ist.

Mit $MgSiO_3$ als Versuchssubstanz ergab sich innerhalb der Fehlergrenzen derselbe Wert der β_1-Linie wie mit MgO.

Für die Wellenlängen habe ich die folgenden Werte erhalten (auf α_{12} bezogen):

Metallinie	9499	X-Einh.
Verbindungslinie	9538	„
Differenz	39	„

Die von Hjalmar gefundene β_1-Linie ($D = 9535$ X-Einh.) ist dieselbe wie die hier beobachtete Verbindungslinie. Ungeachtet dessen, daß

Fig. 3.

er seine Aufnahmen auch mit einem Metallbande machte, hat er die Oxydlinie und, wie es scheint, nur diese gefunden.

Aluminium. Als ich mit Gips als Kristall metallisches Al und Al_2O_3 auf die β_1-Linie untersuchte, konnte eine Verschiebung der Linie sehr gut wahrgenommen werden. Es zeigte sich aber, daß die Verschiebung nicht hinreichend groß war, um die beiden Linien voneinander

trennen zu können. Mit metallischem Al als Substanz erhielt ich bisweilen eine breite Linie, breiter als die Linie von Al_2O_3, was darauf deutet, daß auch mit dem gegen Sauerstoff verhältnismäßig beständigem Aluminium zwei β_1-Linien (je nach den Verhältnissen im Brennflecke) entstanden. Es wurde deshalb nötig, Aufnahmen in zweiter Ordnung von Glimmer zu machen. Leider ist das Reflexionsvermögen dieses Kristalls in zweiter Ordnung sehr klein, was sehr lange Exponierung notwendig machte. Trotzdem fielen die Linien zu schwach aus, um okular vermessen werden zu können. Die Photometerkurven in Fig. 3 zeigen die Resultate. Wie bei Natrium und Magnesium ist die Verbindungslinie breiter als die Metallinie. Eine Andeutung einer Oxydlinie ist neben der Metallinie nicht wahrnehmbar.

Die erhaltenen Wellenlängen [auf Ag $L^{IV}_{\beta_1}$ bezogen[1])] sind folgende:

Metallinie	7944 X-Einh.
Verbindungslinie	7965 „
Differenz	21 „

Der von mir gefundene Wert der Metallinie stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem von Hjalmar angegebenen ($D = 7941$ X-Einh.).

Es ist von Interesse, die für verschiedene Elemente erhaltenen Voltdifferenzen $\Delta_\beta V$ (aus der Formel $eV = h\nu$ berechnet) bei Verschiebung der β_1-Linien durch die Bindung der Sauerstoffatome zu vergleichen. Ich habe in dieser Hinsicht außer Na, Mg und Al auch Si, P, S und Cl zusammengestellt. Der Wert von Si ist aus der Photometerkurve von Bäcklin[2]) berechnet. (Wellenlängen 6739,3 bzw. 6756,8 X-Einh., Differenz 17,5 X-Einh.) Lindh und Lundquist[3]) haben für P, S und Cl ein reichhaltiges Material über die Verschiebung der β_1-Linie durch die chemische Bindung gesammelt und dabei für jedes Element zwei Linien β_1 und β_x mit annähernd konstanter Wellenlängendifferenz gefunden. Ich halte es für wahrscheinlich, daß diese Differenz hauptsächlich der Bindung von Sauerstoffatomen zuzuschreiben ist. Einerseits sind die Phosphide, Sulfide und Chloride sowie die Metalloide teilweise oxydiert, andererseits werden die Phosphate, Sulfate, Chlorate usw. bei dem Elektronenbombardement zersetzt. Es wird also sehr wahrscheinlich, daß die stärksten Linien eben den reinen Metalloiden und den Sauerstoffverbindungen entsprechen, aber von benachbarten Metallatomen

[1]) Die Antikathode wurde bei Aufnahme von Al mit einigen Silberkörnern bestreut, bei Aufnahme von Al_2O_3 war das Oxyd in eine Silberplatte eingerieben.

[2]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys., l. c.

[3]) A. Lindh und O. Lundquist, l. c.

etwas beeinflußt werden. Die von den zitierten Verfassern mit β_1 bezeichnete Linie würde die Verbindungs-(Oxyd-)linie, die mit β_x bezeichnete die Metallinie sein. Als mittlere Wellenlängen habe ich genommen für

P β_x = 5779,5;	β_1 = 5792,4	X-Einh.,	Differenz	12,9	X-Einh.
S β_x = 5013,5;	β_1 = 5021,7	„	„	8,2	„
Cl β_x = 4389,5;	β_1 = 4394,5	„	„	5,0	„

Die $\Delta_\beta V$-Werte sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Element	$\Delta_\beta V$	$\Delta_\alpha V$
Na	— 3,9	—
Mg	— 5,3	—
Al	— 4,2	+ 0,31
Si	— 4,7	+ 0,57
P	— 4,7	+ 0,89
S	— 4,0	+ 1,31
Cl	— 3,2	—

Die angenäherte Konstanz von $\Delta_\beta V$ fällt sofort in die Augen. Mg und Cl zeigen eine größere Abweichung vom mittleren Wert (4,3 Volt). Teilweise kann diese durch Unsicherheit der Wellenlängen erklärt werden, für Mg liegt aber wahrscheinlich eine reelle Anomalie vor. Diese angenäherte Konstanz steht im Gegensatz zu den Befunden von Bäcklin[1]) bei den α_{12}-Linien von Al, Si, P und S (siehe Tabelle 1, wo die Angaben von Bäcklin in der dritten Kolumne aufgenommen sind). Zu bemerken ist, daß die ($\Delta_\beta V$)- und ($\Delta_\alpha V$)-Werte von verschiedenem Zeichen sind. Beim Übergang vom Metall zum Oxyd wird die Energie des Atoms, nach der α-Emission zu schließen, erhöht (mit + bezeichnet), während sie gemäß der β-Emission vermindert wird (mit — bezeichnet).

Bäcklin, Siegbahn und Thoraeus[2]) haben für die Elemente Na (11) bis Sc (21) die Wellenlängendifferenzen $\alpha_{12} - \beta_1$ in Abhängigkeit von der Atomnummer in einem Diagramm dargestellt und dabei eine Unregelmäßigkeit für Na und Mg gefunden. Hieraus zogen sie den Schluß, daß die β_1-Linie dieser beiden Elemente semi-optisch war. Im Lichte der soeben dargelegten Tatsachen, geht diese Kurve von Argon aus in zwei Äste über. Der eine Ast gilt für die reinen Metalle, der andere für die Sauerstoffverbindungen [siehe Fig. 4[3])]. Die beiden Äste

[1]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925.

[2]) E. Bäcklin, M. Siegbahn und R. Thoraeus, l. c.

[3]) Wie bekannt hat Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, l. c., und ebenso Ray, Phil. Mag. **50**, 505, 1925 für die leichteren Elemente eine Abhängigkeit der Wellenlängen α_{12} von der chemischen Bindung gefunden. Ich habe diese hier

haben ihren Ursprung bei dem indifferenten Argon und divergieren von hier aus immer stärker. Die oben genannte Unregelmäßigkeit bei Na und Mg bleibt aber bestehen.

Die Verschiebung der β_1-Linie bei den Halogenverbindungen von Natrium. Ich habe auch einige Messungen ausgeführt, um zu untersuchen, ob die Wellenlänge der β_1-Linie sich bei Verbindung des Natriums mit den Halogenen F, Cl, Br und J ändert. Die aufgenommenen Platten zeigen unzweifelhaft einen derartigen Effekt, wegen der Schwäche der Linien ist aber das Ausmessen derselben sehr erschwert worden. Die Schätzung der Abstände $\alpha_{12} - \beta_1$ wurde mit einer Glasskale ausgeführt. Neben den fraglichen Verbindungslinien konnten meistens auch die vorher besprochenen Metallinie und Oxydlinie wahrgenommen werden. Offenbar sind sie durch Zersetzung des beim Bombardement sehr unbeständigen Stoffes entstanden. Die Tabelle 2 enthält die gefundenen Werte.

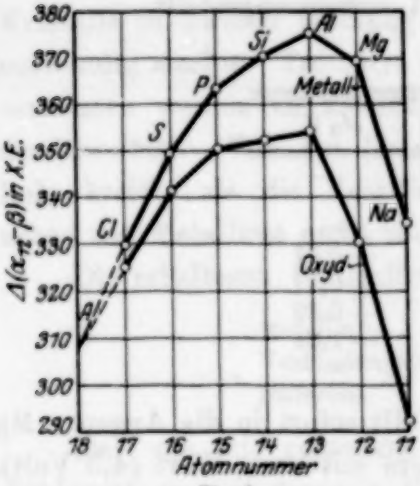


Fig. 4.

Tabelle 2.

Verbindung	Wellenlänge in X-Einh.	Differenz β_1 Verb. $- \beta_1$ Met. in X-Einh.
Na F	11 635	85
Na Cl . . .	11 631	81
Na Br . . .	11 619	69
Na J	11 612	62
$Na_{Met.}$ . . .	11 550	—

Wie ersichtlich, handelt es sich um sehr große Differenzen. Die Messungen sind aber, und dies wird nachdrücklich betont, nur als orientierend zu betrachten.

Upsala, Physikalisches Institut, Februar 1927.

---

nicht berücksichtigt, da es sich nur um eine qualitative Darstellung handelt. Die angewandten α_{12}-Werte (nach Siegbahn: Spektroskopie) beziehen sich wahrscheinlich auf Mischungen von reinen Elementen und Oxyden.

Über die Funkenlinien des K-Spektrums von Natrium, Magnesium und Aluminium.

Von **Torsten Wetterblad** in Upsala.

(Eingegangen am 26. Februar 1927.)

Es ist gelungen, mit größerer Intensität als vorher die Funkenlinien von Na, Mg und Al photographisch aufzunehmen. Die Wellenlängen der Linien α_5 und α_6 von Na sind zum erstenmal, und früher untersuchte Funkenlinien etwas genauer bestimmt worden. Die Wellenlängen sind mit der Theorie von Wentzel in Beziehung gesetzt.

Die Entdeckung der Funkenlinien $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$ der leichteren Elemente verdanken wir Siegbahn und Stenström[1]). Hjalmar[2]) ist es gelungen, die Linien α_5 und α_6 sowie α' zu finden. Alle diese Linien haben bekanntlich eine Erklärung in der Theorie von Wentzel gefunden. Es existieren einerseits gewisse Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Experiment, andererseits aber hat jene sowohl betreffs der Linien eines Elementes als betreffs der Linien benachbarter Elemente gewisse Gesetzmäßigkeiten ergeben, die ziemlich gut mit den Experimenten im Einklang stehen. Durch die hier zu erörternden Messungen sind noch einige Daten für die Prüfung der Theorie zur Verfügung gestellt. Die Funkenlinien α_5 und α_6 für Na sind vorher nicht ausgemessen. Die alten Werte sämtlicher Linien sind revidiert. Größere Differenzen kommen nur in einigen Fällen vor.

Bei Aufnahme aller Linien ist anstatt einer Goldschlägerhaut, wie sie Hjalmar in seiner Untersuchung benutzte, eine sehr dünne Aluminiumfolie als Spaltbedeckung zur Verwendung gekommen. Hierdurch haben die Linien an Intensität auf der photographischen Platte erheblich gewonnen. Von den zu untersuchenden Substanzen wurde metallisches Natrium an die Kupferantikathode gepreßt, Magnesium und Aluminium wurden in Form dünner Metallscheiben mit der Antikathode zusammengefügt. Trotzdem ist aber das Material (vor allem Na und Mg) wegen der Oxydierbarkeit der Metalle nicht chemisch homogen. Bäcklin[3]) hat gezeigt, daß die Wellenlänge der α_{12}-Linie von metallischem Aluminium sich um 1,7 X-E. von derjenigen von Aluminiumoxyd unterscheidet. Für das nächst höhere Element Si hat er[4]) ebenfalls eine

---

[1]) M. Siegbahn und W. Stenström, Phys. ZS. **17**, 318, 1916.
[2]) E. Hjalmar, Phil. Mag. **41**, 675, 1921.
[3]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925.
[4]) E. Bäcklin, ebenda **38**, 215, 1926.

Verschiebung der Linien α_3 und α_4 gefunden. Es dürfte also unzweifelhaft sein, daß die Funkenlinien von Na, Mg und Al gewissen sehr kleinen Verschiebungen mit der chemischen Bindung unterworfen sind. Wie ich [1]) vorher gezeigt habe, erhält man bei Aufnahmen mit Metall zwei β_1-Linien, mit den Oxyden aber nur eine. Ein Vergleich der α-Linien in diesen beiden Fällen läßt keine Verdoppelung der Linien bei Metallen erkennen, auch ist die Linienschärfe in beiden Fällen dieselbe. Wenigstens innerhalb der Meßgenauigkeit (1 bis 2 X-E.) müssen darum die unten mitgeteilten Wellenlängen als für die Elemente selbst geltend angesehen werden können. Sie sind alle auf die von Hjalmar bestimmten für α_{12} bezogen.

Tabelle 1. Natrium.

Linie	Wellenlängen in X-E.	
	Wetterblad	Hjalmar
α_{12}	11 883,6	11 883,6
α'	11 836,3	11 835
α_3	11 803,9	11 802,4
α_4	11 785,9	11 781,4
α_5	11 717,7	—
α_6	11 687,1	—
β_3	11 702	—

Magnesium.

Linie	Wellenlängen in X-E.	
	Wetterblad	Hjalmar
α_{12}	9867,75	9867,75
α'	9825,3	9826,5
α_3	9800,0	9799,4
α_4	9784,2	9786,2
α_5	9729,4	9730,2
α_6	9704,4	9711,8
β_3	9647	9647

Aluminium.

Linie	Wellenlängen in X-E.	
	Wetterblad	Hjalmar
α_{12}	8319,40	8319,40
α'	8285,2	8285,6
α_3	8265,8	8264,6
α_4	8250,1	8253,0
α_5	8208,8	8205,8
α_6	8188,6	8189,2
β_3	8042	8025

[1]) T. Wetterblad, ZS. f. Phys. **42**, 603, 1927.

Als Kristall wurde Gips benutzt. Die Spaltbreite war 0,13 mm. Die Platten wurden mit dem Komparator ausgemessen.

In der Tabelle 1 werden die Resultate der Messungen mitgeteilt; ich habe auch die β_3-Linie hier mit aufgeführt.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Übereinstimmung mit den Messungen von Hjalmar mit einigen Ausnahmen gut.

Für Na ist eine neue Linie zwischen α_5 und α_6 gefunden. Sie ist auf stark exponierten Platten gut wahrnehmbar. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß diese Linie die von Hjalmar als β_3 bezeichnete ist. Wenn man bemerkt, daß für die drei Elemente Si, Al und Mg β_3 sich immer α_6 nähert und sich von β_1 entfernt, ist es möglich, daß β_3 bei Na eine Wellenlänge besitzt, die zwischen derjenigen von α_5 und α_6 liegt. Wir hätten es also, wenn diese Behauptung richtig ist, mit einer β-Linie in dem Bereiche der α-Linie zu tun. Erwähnenswert ist, wie bei Al festgestellt werden konnte, daß die β_3-Linie im Vergleich zu den übrigen Linien bei Oxyd intensiver hervortritt als bei Metall und, wie es scheint, ohne Verschiebung. Vielleicht kann β_3 eine reine Verbindungslinie sein.

Die Theorie von Wentzel fordert, daß die Frequenzen der Funkenlinien dem Gesetze $\nu_3-\nu_1 = \nu_5-\nu_3 = \nu_6-\nu_4$ gehorchen. In der Tabelle 2 sind außer für Na, Mg und Al noch die $\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$-Werte für Si zum Vergleich angeführt ($R = 109737$).

Tabelle 2.

	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si
$\alpha_3-\alpha_1$	0,52	0,64	0,71	0,83
$\alpha_5-\alpha_3$	0,57	0,67	0,76	0,91
$\alpha_6-\alpha_7$	0,65	0,76	0,83	0,94

Derselbe charakteristische Gang in den $\Delta\left(\frac{\nu}{R}\right)$-Werten, welcher früher für Mg, Al und Si festgestellt war[1]), ist also auch für Na gefunden. Der Theorie gemäß soll $\alpha_6-\alpha_4$ eines Elementes gleich $\alpha_3-\alpha_1$ beim nächst höheren Element sein. Hier stimmen die Ergebnisse besser mit der Theorie überein.

Upsala, Physikalisches Institut, Februar 1927.

[1]) Siehe z. B. die Darstellung in Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl.

Bemerkungen über den Aufbau der Elektronengruppen im Atom. II.

Von **Hans Lessheim** und **Rudolf Samuel** in Breslau.

(Eingegangen am 2. März 1927.)

Die in einer früheren Notiz begonnene Untersuchung wird auf die noch fehlenden Elemente Y bis Pd und La bis Pt ausgedehnt. Es ergibt sich, daß auch bei ihnen eine bestimmte, durch drei Quantenzahlen definierte Elektronenkonfiguration ausgezeichnet ist, die daher wieder als die des Normalzustandes angesehen wird. Das Ergebnis beider Untersuchungen wird noch einmal zusammenfassend präzisiert.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) haben wir nachgewiesen, daß für die Elemente der kleinen Perioden und die der Reihe Sc bis Ni je eine Komponente des Grundterms in besonderer Weise ausgezeichnet ist. Im theoretischen Termschema jedes dieser Atome läßt sich stets die Komponente des Grundterms mit der kleinsten inneren Quantenzahl einer durch drei Quantenzahlen bestimmten Elektronenkonfiguration zuordnen. Bei den anderen Komponenten des Grundterms ist das im allgemeinen nicht der Fall, da die magnetisch aufgespaltenen Teilkomponenten verschiedenen Elektronenkonfigurationen angehören. Wir haben ferner die Vermutung ausgesprochen, daß die so ausgezeichneten Konfigurationen die wirklichen auch für den Chemismus der Elemente verantwortlichen Normalzustände repräsentieren. Wir gelangten zu dieser Annahme dadurch, daß sich aus dem so gewonnenen Aufbauschema das chemische Verhalten der Atome zwanglos ableiten ließ, und konnten zeigen, daß die Übereinstimmung zum Teil überaus gut war. Die theoretische Untersuchung war auch auf die noch fehlenden Elemente auszudehnen, und es war nachzuprüfen, ob auch bei ihnen bestimmte Elektronenkonfigurationen ausgezeichnet sind. Wir werden im folgenden zeigen können, daß das in der Tat der Fall ist.

Mit den Elementen der kleinen Perioden sind gleichzeitig auch ihre Homologe in den großen Perioden mitbehandelt[2]). Um die Untersuchung

---

[1]) H. Lessheim und R. Samuel, ZS. f. Phys. **40**, 220, 1926. In der Vorbemerkung dieser Arbeit ist ein Versehen stehengeblieben. Wie aus dem Text klar hervorgeht, handelt es sich dort um eine Regel über einfache, regelrechte und verkehrte Terme.

[2]) Auf gewisse Unterschiede zwischen Cu, Ag und Au kommen wir unten noch zurück.

auf das ganze periodische System zu erstrecken, fehlt noch die Nachprüfung der Elemente Y bis Pd und La bis Pt. Die Elemente von Y bis Pd ähneln denen von Sc bis Ni insofern, als auch bei ihnen eine Zwischenschale[1]) aufgebaut wird. Sie unterscheiden sich von ihnen dadurch, daß sich nicht, wie es bei den Elementen Sc bis Ni (mit Ausnahme von Cr) der Fall ist, zwei Elektronen in der äußersten Schale befinden, sondern daß nur eines vorhanden ist[2]). Dadurch wird das Termschema ganz wesentlich geändert. Trotzdem ist auch bei diesen Elementen wieder eine Komponente des Grundterms, und zwar wieder die zu der kleinsten inneren Quantenzahl gehörige, in genau der gleichen Weise wie früher ausgezeichnet. Wir geben in der Tabelle 1 einen Teil des Termschemas des Ru wieder, und zwar für die beiden Elektronenkonfigurationen

	1_{11} bis 4_{22}	4_{32}	4_{33}	5_{11}
I	36	1	6	1
II	36	4	3	1

Die Angabe des ganzen Schemas wäre zu umfangreich; denn die übrigen möglichen Anordnungen sind noch ungleich komplizierter als diese beiden und enthalten zum Teil bis 180 Paare von m-Werten. Die mit I bezeichnete Konfiguration entspricht dem Aufbauschema, das man auf Grund unserer früheren Arbeit erwarten konnte; die zweite Konfiguration würde aus der konsequenten Anwendung der Stonerschen Gedankengänge folgen. Die Konfiguration I führt auf die Terme $^5F_1$ und $^5F_2$; tatsächlich ist auch empirisch der ^5F-Term als Grundterm des ganzen Ru-Spektrums festgestellt[3]), und $^5F_1$ ist seine Komponente mit kleinstem j. Wegen des Auftretens von $^5F_2$ verweisen wir auf unsere vorhergehende Arbeit[4]). Dagegen liefert die Anordnung II — ganz abgesehen von der ungleich größeren Kompliziertheit — nur Bruchstücke von Termen, d. h. eine Reihe von magnetischen Teilkomponenten, die sich nicht zu sinnvollen Termen ordnen lassen und die erst zusammen mit Teilkomponenten anderer Konfigurationen richtige Terme ergeben. Ähnlich wie Ru verhalten sich auch die anderen Atome dieser Reihe,

[1]) R. Ladenburg, Naturwissenschaften **8**, 5, 1920 und ZS. f. Elektrochem. **26**, 262, 1920.

[2]) K. Bechert und M. A. Catalan, ZS. f. Phys. **35**, 449, 1926; L. A. Sommer, ebenda **37**, 1, 1926.

[3]) L. A. Sommer, l. c.

[4]) H. Lessheim und R. Samuel, l. c. S. 223.

Tabelle 1. Ru mit $k = 1$ und 7mal 3.

j	m	m_s	Σm	Σm_s	
$^1/_2\ ^3/_2\ ^5/_2{}^5/_2{}^5/_2{}^5/_2{}^5/_2{}^5/_2{}^5/_2$	$^1/_2\ ^3/_2\ ^5/_2{}^3/_2{}^1/_2{}^{-1}/_2{}^{-3}/_2{}^{-5}/_2$	$^1/_2\ ^{-1}/_2\ \ ^1/_2{}^1/_2{}^1/_2{}^1/_2{}^1/_2{}^{-1}/_2$	2	2	... } $^5F_1$
	$^1/_2$	$^{-1}/_2$	1	2	
	$^{-1}/_2$	$^{-1}/_2$	0	2	
	$^{-3}/_2$	$^{-1}/_2$	−1	2	
	$^{-1}/_2\ ^3/_2$	$^{-1}/_2\ \ ^{-1}/_2$	1	1	... } $^5F_2$
	$^1/_2$	$^{-1}/_2$	0	1	...
	$^{-1}/_2$	$^{-1}/_2$	−1	1	...
	$^{-3}/_2$	$^{-1}/_2$	−2	1	...
$^1/_2\ ^3/_2{}^3/_2{}^3/_2{}^3/_2\ \ ^5/_2{}^5/_2{}^5/_2$	$^1/_2\ ^3/_2{}^1/_2{}^{-1}/_2{}^{-3}/_2\ \ ^5/_2{}^3/_2{}^1/_2$	$^1/_2\ ^{-1}/_2{}^{-1}/_2{}^{-1}/_2{}^{-1}/_2\ ^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$	5	0	Termbruchstücke
	$^{-1}/_2$	$^1/_2$	4	0	
	$^{-3}/_2$	$^1/_2$	3	0	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	2	−1	
	$^5/_2{}^1/_2{}^{-1}/_2$	$^1/_2$	3	0	
	$^{-3}/_2$	$^1/_2$	2	0	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	1	−1	
	$^5/_2{}^{-1}/_2{}^{-3}/_2$	$^1/_2$	1	0	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	0	−1	
	$^5/_2{}^{-3}/_2{}^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−1	−1	
	$^3/_2{}^1/_2{}^{-1}/_2$	$^1/_2$	2	0	
	$^{-3}/_2$	$^1/_2$	1	0	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	0	−1	
	$^3/_2{}^{-1}/_2{}^{-3}/_2$	$^1/_2$	0	0	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−1	−1	
	$^3/_2{}^{-3}/_2{}^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−2	−1	
	$^1/_2{}^{-1}/_2{}^{-3}/_2$	$^1/_2$	−1	0	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−2	−1	
	$^1/_2{}^{-3}/_2{}^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−3	−1	
	$^{-1}/_2{}^{-3}/_2{}^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−4	−1	
	$^{-1}/_2\ ^3/_2{}^1/_2{}^{-1}/_2{}^{-3}/_2\ \ ^5/_2{}^3/_2{}^1/_2$	$^{-1}/_2\ ^{-1}/_2{}^{-1}/_2{}^{-1}/_2{}^{-1}/_2\ ^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$	4	−1	
	$^{-1}/_2$	$^1/_2$	3	−1	
	$^{-3}/_2$	$^1/_2$	2	−1	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	1	−2	
	$^5/_2{}^1/_2{}^{-1}/_2$	$^1/_2$	2	−1	
	$^{-3}/_2$	$^1/_2$	1	−1	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	0	−2	
	$^5/_2{}^{-1}/_2{}^{-3}/_2$	$^1/_2$	0	−1	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−1	−2	
	$^5/_2{}^{-3}/_2{}^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−2	−2	
	$^3/_2{}^1/_2{}^{-1}/_2$	$^1/_2$	1	−1	
	$^{-3}/_2$	$^1/_2$	0	−1	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−1	−2	
	$^3/_2{}^{-1}/_2{}^{-3}/_2$	$^1/_2$	−1	−1	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−2	−2	
	$^3/_2{}^{-3}/_2{}^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−3	−2	
	$^1/_2{}^{-1}/_2{}^{-3}/_2$	$^1/_2$	−2	−1	
	$^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−3	−2	
	$^1/_2{}^{-3}/_2{}^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−4	−2	
	$^{-1}/_2{}^{-3}/_2{}^{-5}/_2$	$^{-1}/_2$	−5	−2	

und die auf diese Weise ausgezeichneten Konfigurationen ergeben zusammen das Aufbauschema, das die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2.

	1_{11} bis 4_{22}	4_{32}	4_{33}	5_{11}	Grundterm	Positive Valenzzahlen
39 Y . . .	36	1	—	2	$^2D_{3/2}$	**3**
40 Zr [1]) . .	36	3	—	1	$^5F_1$	**4**
41 Nb . .	36	4	—	1	$^6D_{1/2}$	(2?) 3 4 **5**
42 Mo . .	36	5		1	$^7S_3$	2 3 4 5 **6**
43 Ma . .	36	—	6	1	$^6D_{1/2}$	unbekannt
44 Ru . .	36	1	6	1	$^5F_1$	**2** **3** 4 **6** 7 8
45 Rh . .	36	2	6	1	$^4F_{3/2}$	2 3
46 Pd . .	36	4	6	—	$^1S_0$	**2** 4

Wir wollen nun wieder versuchsweise die Annahme machen, daß diese vor allen anderen ausgezeichneten Elektronenkonfigurationen die Normalzustände der Atome repräsentieren, und wollen versuchen, aus ihnen das chemische Verhalten der Elemente abzuleiten. Allerdings können wir bei der Gruppe Y bis Pd nicht allzusehr in die Einzelheiten des Chemismus eindringen, denn über diese Elemente liegen ungleich weniger chemische Untersuchungen vor als über die Gruppe Sc bis Ni. So ist das chemische Tatsachenmaterial weniger vollständig, weniger gesichert und weniger geklärt. Aus diesem Grunde können wir den Chemismus dieser Atome nur in großen Zügen betrachten.

Wir haben bereits oben erwähnt, daß die hier zu betrachtenden Elemente sich von denen der Sc-Reihe dadurch unterscheiden, daß sich bei ihnen nur ein Elektron in der Außenschale (5_1-UG) befindet, während eins mehr in der Zwischenschale gebunden ist. Wenn auch die Gesamtzahl der Außenelektronen und damit die Maximalwertigkeit der Stoffe in

[1]) Anm. bei der Korrektur. Während des Druckes der vorliegenden Arbeit ist uns durch das Buch von F. Hund, „Linienspektren und periodisches System der Elemente", eine Arbeit von W. F. Meggers und C. C. Kiess, Amer. Journ. Opt. Soc. **12**, 417, 1926, bekannt geworden, nach der der ^3F-Term des Zr etwas tiefer als der ^5F-Term liegt. Danach muß man wohl dem Zr als eigentlichen Normalzustand die dem Ti entsprechende Anordnung mit zwei 4_{32}- und zwei 5_{11}-Elektronen zuschreiben; aus dem geringen Energieunterschied zwischen ihm und dem metastabilen ^5F-Zustand, die beide im angegebenen Sinne „ausgezeichnet" sind, folgt jedoch, daß beide fast gleich oft vorkommen werden, so daß die oben im Text gezogenen Schlüsse dadurch zum Teil nicht betroffen werden. Insbesondere hat dadurch das in Anm. 1 der übernächsten Seite erwähnte Auftreten der beiden Zirkonradikale eine zureichende Erklärung gefunden.

beiden Reihen gleich ist, muß sich dieser Unterschied doch im chemischen Verhalten bemerkbar machen. Es ist von vornherein anzunehmen, daß eine abgeschlossene Außenschale den Chemismus wesentlich anders beeinflußt als eine nicht abgeschlossene; doch muß bei den folgenden Erörterungen auch die Möglichkeit offen gelassen werden, daß die Abweichungen im Chemismus der Yttriumreihe von dem der Scandiumreihe auf Veränderungen des Kraftfeldes bei vergrößerter Kernladung zurückgehen. Eine Entscheidung darüber wird erst die Einordnung der Spektren in der Reihe Hf bis Pt ergeben. Betrachten wir die letzte Spalte der Tabelle 2, so fallen uns an dem Schema der Valenzzahlen vornehmlich zwei Eigentümlichkeiten auf, die wir mit diesen veränderten Verhältnissen in Verbindung bringen müssen. Im Gegensatz zur Scandiumreihe fehlt bei den ersten drei Elementen die zweiwertige Oxydationsstufe. Bei Y, das als einziges zwei 5_1-Elektronen hat, wäre sie allerdings zu erwarten, doch ist sie auch gerade bei Sc noch nicht definitiv gesichert. Bei Nb glaubte man, sie gefunden zu haben, doch ist ihre Existenz heute wiederum recht zweifelhaft geworden. Ferner ist auffällig, daß sich die stetig ansteigende Reihe der Maximalwertigkeiten bis zum Ru erstreckt, während sie bei der Sc-Reihe vor dem Fe abbrach. Bei diesem kann gleichzeitig mit den sechs Elektronen der $3_{3\,3}$-TUG die vollständige 4_1-UG nicht mehr beansprucht werden. Offenbar wird aber die Zwischenschale durch die unvollständige Außenschale weniger abgeschirmt; bei Ru beteiligen sich daher auch die einzeln stehenden Elektronen, so daß damit die sieben- und achtwertige Oxydationsstufe möglich werden. Da die achtwertige Stufe dieses Elements die Beanspruchung aller Außenelektronen bedeutet, ist sie naturgemäß für das Element besonders charakteristisch und leicht darstellbar. Trotzdem spiegelt sich eine gewisse Analogie zum Fe darin wieder, daß z. B. das Rutheniumtetroxyd stark flüchtig ist und sich leicht reduziert. Das Ru_2O_7 ist nur in Form von Salzen bekannt und existiert im freien Zustand nicht.

Mit diesem Unterschied im Aufbau der Außenschale hängt vielleicht das Auftreten von Verbindungen des Typus $NbCl_5$ zusammen. Analoge Verbindungen des Vanadiums (z. B. VCl_5) fehlen, und die existierenden Oxychloride, z. B. $VOCl_3$, zeigen eine Sonderstellung der beiden 4_1-Elektronen in dieser Reihe an. Gewisse Tatsachen scheinen uns jedoch darauf hinzudeuten, daß unter geeigneten Bedingungen die Außenschale der Elemente Y, Zr, Nb auch mit zwei Elektronen aufgefüllt werden kann. Das Oxychlorid $NbOCl_3$ ist auch beim Niob bekannt und legt diesen

Schluß nahe[1]). Diese Überlegungen scheinen uns möglich, da der energetische Unterschied zwischen zwei derartigen Modifikationen, wie auch die Anomalie des Cr in der Scandiumreihe beweist, nur gering sein kann. Von der fehlenden 2-Wertigkeit abgesehen, verhalten sich die drei ersten Elemente ganz ähnlich wie die entsprechenden der vierten Periode, und wir können in dieser Hinsicht auf die in der ersten Arbeit gemachten Ausführungen verweisen.

Molybdän ist das Element, das als das symmetrische in unserem Aufbauschema aus der Reihe der anderen Elemente herausfällt. Zum Unterschied vom Mangan ist bei ihm die Symmetrie sowohl in der Zwischenschale, wie auch in der Außenschale gewahrt. Analog zum Verhalten der Elemente N und P in den kleinen Perioden ist zu erwarten, daß bei Mo jedes Elektron einzeln ablösbar sein wird. Das ist in der Tat auch der Fall. Man kennt nicht nur sämtliche Valenzzahlen von 2 bis 6, sondern kann auch die Beteiligung der einzelnen Elektronen experimentell nachweisen. So kann, um nur ein Beispiel zu erwähnen, die Molybdänsäure H_2MoO_4 durch naszierenden Wasserstoff allmählich und stetig unter dauerndem Farbenumschlag durch alle Stufen hindurch von der sechswertigen bis herunter zur zweiwertigen reduziert werden[2]).

Wir wenden uns nun den drei letzten Elementen zu, die auf Grund der voll aufgefüllten 4_{33}-TUG in unserem Aufbauschema eng zusammen gehören, und bei denen es sich wiederum zeigen muß, ob eine solche Annahme beim Vergleich mit dem chemischen Tatsachenmaterial haltbar ist. Sehen wir von den beiden höchster Stufen des Ru ab, die wir schon oben mit der Existenz nur eines Elektrons in der Außenschale in Verbindung gebracht haben, so ist die Ähnlichkeit mit den Elementen Fe, Co, Ni deutlich. Die 3-Wertigkeit des Ru wäre ähnlich wie die des Fe zu erklären; es bestehen jedoch zwei Möglichkeiten. Es kann entweder die Anordnung des V oder die des Nb annehmen. Welcher von beiden Fällen eintritt, müßte eine experimentelle Untersuchung darüber zeigen können, ob man die 4-wertige Stufe, der man wohl vier 4_{33}-Elek-

---

[1]) Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß das Zirkon zwei basische Radikale liefert. Das eine von ihnen, $(Zr_2O_3)^{2+}$, deutet vermutlich darauf hin, daß das eine Elektron in der Außenschale jedes der beiden Atome wiederum eine Sonderstellung einnimmt; das zweite, $(ZrO)^{2+}$, würde dann aber eine Umgruppierung der Elektronen und eine doppelte Besetzung der Außenschale andeuten.

[2]) In bezug auf unsere vorhergehende Notiz wollen wir noch nachtragen, daß auch Cr im Gegensatz zu Mn eine doppelte Symmetrie besitzt. Wir möchten daher annehmen, daß sein Chemismus in derselben Weise wie der des Mo zu erklären ist.

tronen zuschreiben muß, durch Reduktion direkt in die 3-wertige überführen kann oder nicht. Denn in dem Auftreten des Ru^{4+} äußert sich wieder der Unterschied gegenüber der Eisengruppe. Das Beispiel des Nb zeigt, daß hier eine Bindung von vier Elektronen in der 4_{32}-TUG möglich ist, während sie dort beim Übergang von V zu Cr vermieden wurde. Die Möglichkeit der zweiwertigen Stufe des Ru und der 2- und 3-wertigen des Rh ist aus dem Schema leicht ablesbar.

Besonders wichtig scheint uns zu sein, daß die Hauptwertigkeit des Rh beim Rh^{3+} liegt. Sie ist durch das Zusammenwirken der zwei Elektronen der 4_{32}-TUG mit dem der 5_1-UG zu erklären. Wir sehen darin wieder eine wesentliche Stütze für unsere Anschauung.

Es bleibt noch das Palladium übrig. Auch seine Valenzzahlen stehen mit unserem Schema in guter Übereinstimmung. Die sechs Elektronen der 4_{33}-TUG können, wie schon beim Rh, nicht mehr beansprucht werden. Die vier Elektronen der 4_{32}-TUG geben Anlaß zu der 4-wertigen Stufe.

Um die 2-Wertigkeit des Pd zu verstehen, müssen wir uns vergegenwärtigen, daß die formale Beschreibung der Elektronenanordnung ihre Berechtigung dadurch erhält, daß die im Schema zusammengehörigen Elektronen zugleich energetisch zusammengehören, und daß die Geschlossenheit einer UG oder TUG durch den Energieunterschied gegenüber den anderen hervorgerufen wird. Springt jedoch in besonderen Fällen die Bindungsfestigkeit zwischen zwei Teiluntergruppen um, so bedeutet das, daß der Energieunterschied der beiden Konfigurationen außerordentlich gering ist. Nun liegt gerade bei Pd der Fall vor, daß bei der Anlagerung eines Elektrons an die Rh-Konfiguration die Bindungsfestigkeit zwischen den Teiluntergruppen 4_{32} und 5_{11} umspringt und das eine 5_{11}-Elektron mit nach 4_{32} gezogen wird. Es besteht also kein wesentlicher Unterschied darin, ob sich diese beiden Elektronen in 4_{32} oder 5_{11} befinden; sie können sich daher an chemischen Prozessen beteiligen. Das ist auch der Grund, warum Pd kein Edelgas ist; der formal abgeschlossenen Schale fehlt hier noch die Qualität der energetischen Abgeschlossenheit. Erst beim nächsten Element, dem Silber, ist die „Achtzehnerschale" stabil geworden; sie besitzt jetzt alle Eigenschaften eines Edelgasrumpfes, so daß Ag nur 1-wertig auftreten kann. Zugleich zeigt sich hierbei der Grund für das verschiedene Verhalten von Cu und Ag. Bei dem vor Cu stehenden Ni springt nämlich im Gegensatz zu Pd die Bindungsfestigkeit nicht um; vielmehr erfolgt das Umspringen hier erst bei Cu selbst. Deshalb besitzt der Cu-Rumpf noch nicht die

Eigenschaft einer energetisch stabilen Achtzehnerschale; es kann noch eins der 3_{32}-Elektronen an chemischen Bindungen teilnehmen und so die 2-Wertigkeit des Cu bedingen. Derselbe Unterschied, der sich darin zeigt, daß Ag nur 1-wertig, Cu 1- und 2-wertig auftritt, äußert sich auch in der Farbe. Das dritte Homolog dazu, Au, das chemisch 1- und 3-wertig vorkommt, ist auch in der Farbe wieder dem Cu ähnlich. Aus seinen Valenzzahlen könnte man vielleicht schließen, daß das davorstehende Element Pt zwei 5_{32}- und zwei 6_{11}- oder drei 5_{32}- und ein 6_{11}-Elektron besitzt.

Darauf, daß die Verschiedenheit im Chemismus von Ag einerseits, Cu und Au andererseits mit dem Bau des vorhergehenden Elements zusammenhängt, haben schon Grimm und Sommerfeld[1]) hingewiesen. Allerdings möchten wir uns der von diesen Verfassern geäußerten Ansicht über den Bau des einfachen Ions nicht ohne weiteres anschließen. Inzwischen ist nämlich das Cu-Spektrum von Sommer[2]) endgültig ausgemessen und geordnet worden. Danach scheint der spektrometrische Befund darauf hinzudeuten, daß das einfach positive Ion auch bei Cu eine abgeschlossene Achtzehnerschale besitzt.

Wir glauben also feststellen zu können, daß das Aufbauschema der Tabelle 2 sich bei der Ableitung des Chemismus dieser Elemente gut bewährt, insbesondere auch bei den Elementen Mo bis Rh, bei denen es von dem nach Main Smith und Stoner abweicht.

Wir wenden uns nunmehr den seltenen Erden zu. Diese unterscheiden sich von den anderen Elementen dadurch, daß bei ihnen eine weiter im Innern des Atoms liegende Zwischenschale, nämlich die 4_4-UG, aufgefüllt wird, während der Aufbau der weiter außen liegenden Zwischenschale erst vom Hf ab endgültig erfolgt. Die Aufstellung des Termschemas der seltenen Erden ergibt wiederum, daß den Komponenten des Grundterms mit kleinstem j Elektronenkonfigurationen zugeordnet werden können, die durch drei Quantenzahlen definiert sind. Jedoch ergab die Berechnung ein Resultat, daß sich von dem, das wir erwarteten, in einigen wesentlichen Zügen unterschied. Stellt man die so ausgezeichneten Konfigurationen zu einem Aufbauschema für die Reihe der seltenen Erden zusammen, so ergibt sich Tabelle 3.

Aus dem Schema geht hervor, daß die Elemente La bis Eu sowie die Elemente Tb bis Cp zwei besondere Klassen bilden. Je eines von ihnen besitzt die konjugierte Anordnung zu je einem der anderen Klasse.

---

[1]) H. G. Grimm und A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **36**, 41, 1926.
[2]) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **39**, 711, 1926.

Tabelle 3.

	1_{11} bis 4_{33}	4_{43}	4_{44}	5_{11}	5_{21}	5_{22}	5_{32}	5_{33}	6_{11}	Grundterm
55 Cs . . .	46	—	—	2	2	4	—	—	1	
56 Ba . . .	46	—	—	2	2	4	—	—	2	
57 La . . .	46	—	—	2	2	4	1	—	2	$^2D_{3/2}$
58 Ce . . .	46	1	—	2	2	4	1	—	2	$^3H_4$
59 Pr . . .	46	2	—	2	2	4	1	—	2	$^4K_{11/2}$
60 Nd . . .	46	3	—	2	2	4	1	—	2	$^5L_6$
61 Il . . .	46	4	—	2	2	4	1	—	2	$^6L_{11/2}$
62 Sm . . .	46	5	—	2	2	4	1	—	2	$^7K_4$
63 Eu . . .	46	6	—	2	2	4	1	—	2	$^8H_{3/2}$
64 Gd . . .	46	7		2	3		5		1	$^{17}S_8$
65 Tb . . .	46	—	8	2	—	—	3	6	—	$^8H_{3/2}$
66 Ds . . .	46	1	8	2	—	—	3	6	—	$^7K_4$
67 Ho . . .	46	2	8	2	—	—	3	6	—	$^6L_{11/2}$
68 Er . . .	46	3	8	2	—	—	3	6	—	$^5L_6$
69 Tu . . .	46	4	8	2	—	—	3	6	—	$^4K_{11/2}$
70 Yb . . .	46	5	8	2	—	—	3	6	—	$^3H_4$
71 Cp . . .	46	6	8	2	—	—	3	6	—	$^2D_{3/2}$
72 Hf . . .	46	6	8	2	2	4	2	—	2	

So sind z. B. die TUG 4_{43} und 4_{44} bei La unbesetzt, bei Cp voll besetzt. Umgekehrt sind die TUG 5_{21} und 5_{22} des La voll besetzt, die des Cp unbesetzt; das gleiche gilt von der TUG 6_{11}. Ebenso entsprechen den Lücken in den TUG 5_{32} und 5_{33} des La besetzte Stellen bei Cp, und umgekehrt. Der Aufbau geschieht also bei diesen Elementen nach dem gleichen Prinzip der Vertauschung besetzter und unbesetzter Stellen wie früher, nur daß jetzt beim Aufbau einer inneren Zwischenschale eine größere Anzahl von UG daran beteiligt sind. Das Element Gd ist das symmetrische dieser Reihe. Bei ihm sind sämtliche UG, die sich überhaupt an der Vertauschung besetzter und unbesetzter Stellen beteiligen, gerade halb besetzt, so daß sich die Symmetrie auf nicht weniger als vier Untergruppen zugleich erstreckt. Auffällig ist zunächst die hohe Multiplizität des Grundterms. Diese ist jedoch nur der Ausfluß einer allgemeinen Regel. Aus der Symmetrie der Anordnung der m-Werte folgt, daß der Grundterm der symmetrischen Konfiguration ein S-Term sein muß, dessen Multiplizität die höchste überhaupt erreichbare ist. So ergibt sich $s = 8$ unmittelbar aus der Beteiligung von 16 Elektronen, die je $^1/_2$ dazu beitragen. Der Grundterm von Gd ist übrigens der einzige, der sich mit dem von

Hund[1]) angegebenen nicht deckt; das liegt daran, daß nach dem Schema der Tabelle 3 Gd aus Eu nicht durch Anlagerung eines Elektrons in der 4_4-UG hervorgeht, und daß deshalb die Ermittelung des Terms aus dem Grundterm ${}^8H_{3/2}$ der Restkonfiguration nicht mehr möglich ist.

Ein Vergleich des Aufbauschemas der Tabelle 3 mit dem Chemismus der seltenen Erden ist schwer möglich. Sie unterscheiden sich in chemischer Hinsicht außerordentlich wenig voneinander. Zwar werden sie von der Chemie in Yttererden und Ceriterden eingeteilt. Jedoch ist diese Unterteilung durchaus fließend, und es besteht ein allmählicher Übergang von dem einen Typ zu dem anderen. Vielleicht wird später eine genauer definierte Unterteilung, die sich auf chemische Tatsachen stützt, die gleichen Gruppen von Elementen zusammenfassen, die in unserem Schema enger zueinander gehören. Dann müßten die Elemente vor und hinter Gd zwei Gruppen bilden, diesem selbst aber eine Zwischenstellung zugewiesen werden. Da sich indessen auch ein Aufbauschema, das streng nach Stoner unter schrittweiser Anlagerung jedes neuen Elektrons aufgestellt wird, in dieser Gruppeneinteilung nur sehr wenig von unserem unterscheidet, können wir bei dem heutigen Stande der Forschung aus dieser Einteilung kein abschließendes Urteil darüber gewinnen. Allerdings wollen wir nicht verschweigen, daß es auch chemische Tatsachen gibt, die insofern für das Schema der Tabelle 3 sprechen, als sie gerade dem Gd eine Sonderstellung zuweisen. Zum Beispiel sinkt die Löslichkeit der Nitrate in der Reihe der Ceriterden von La bis Eu, erreicht bei Gd ein Minimum und nimmt dann in der Reihe der Yttererden von Tb bis Cp wieder zu. Es gibt noch eine Reihe anderer derartiger chemischer Hinweise; doch scheint uns das Material noch zu dürftig zu sein, um es für eine ausreichende Stütze unseres Schemas zu halten. Die 3-Wertigkeit der Elemente wird auch dort wiedergegeben, wo es von den bisher üblichen Anschauungen abweicht. In der äußersten Schale der Elemente hinter Gd finden wir als einzige nicht abgeschlossene TUG die 5_{32}-TUG mit drei Elektronen.

Wie schon bemerkt wurde, hatten wir bei Beginn der Rechnung ein anderes Ergebnis erwartet. Wir mußten jedoch feststellen, daß wieder gerade die in Tabelle 3 wiedergegebenen Elektronenkonfigurationen der Atome Tb bis Cp vor allen anderen ausgezeichnet sind. Wir halten es jedoch für möglich und sogar wahrscheinlich, daß nach Herauslösung der

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 855, 1925.

Valenzelektronen, wie in früher erwähnten Fällen, eine Umgruppierung und Neuordnung des Atomrumpfes eintritt, derart, daß die sechs Elektronen der $5_{3\,3}$-TUG zur Auffüllung der 5_2-UG verwandt werden.

Die an Cp anschließenden Elemente Hf bis Pt bieten nach der Behandlung der Gruppen Sc bis Ni und Y bis Pd nichts grundsätzlich Neues. Sie müssen entweder dem Typus der Sc-Reihe mit zwei Elektronen in der 6_{11}-TUG oder dem der Y-Reihe mit einem Elektron in der 6_{11}-TUG angehören. Experimentell ist von ihnen der Grundterm des W bekannt. Es ist ein ^5D-Term, woraus sich ergibt, daß dem W zwei Elektronen in der 6_1- und vier Elektronen in der 5_3-UG zuzuordnen sind. Sommer[1]) zieht daraus den Schluß, daß die Elemente 72 bis 78 im allgemeinen Homologe der Sc-Reihe sind. Sie zeigen deutlich das charakteristische Verhalten der Elemente mit Zwischenschalen. Wenn auch besonders die niederen Oxydationsstufen noch nicht genügend erforscht sind, sieht man doch, besonders in der 8-Wertigkeit des Os und in der 4-Wertigkeit des Ir, eine Analogie zur Y-Gruppe. Das würde darauf schließen lassen, daß manche Unterschiede im Chemismus, die diese Elemente gegenüber der Sc-Gruppe zeigen, nicht so sehr in der Besetzung ihrer Außenschale mit nur einem Elektron, als vielmehr in der höheren Kernladung begründet sind, die einen komplizierteren Atomrumpf und damit ein verändertes Kraftfeld bedingt. Indessen ist gerade diese Analogie zwischen dem Chemismus der Hf-Reihe und dem der Y-Reihe der Grund, warum wir der Verallgemeinerung vom Grundterm des W auf die ganze Gruppe nur mit einigem Vorbehalt zustimmen möchten.

Wir stellen also zusammenfassend fest, daß es für jedes Atom eine ganz bestimmte Elektronenkonfiguration gibt, die in besonderer Weise ausgezeichnet ist. Ihr läßt sich in jedem Falle eine Komponente des Grundterms, und zwar stets die mit kleinster innerer Quantenzahl, zuordnen. Während diese Tatsache feststeht, kann die Folgerung, die wir daraus gezogen haben, vorerst nur als Arbeitshypothese ausgesprochen werden. Man kann ihr gegenüber selbstverständlich einwenden[2]), daß die Quantenzahl j eine Eigenschaft des Elektrons in einem ganz bestimmten Kopplungsfalle darstellt. Dieser Fall — kleine Wechselwirkungen der Elektronen untereinander — liegt für Atome mit mehreren Außenelektronen, wenn überhaupt, dann nur in höher angeregten Zu-

[1]) l. c.

[2]) Diese Ansicht hat auch Herr Hund uns gegenüber geäußert.

ständen vor. In tiefen Termen wäre j bedeutungslos und daher auch jede Einteilung in Teiluntergruppen, die durch drei Quantenzahlen gekennzeichnet sind. Wir halten jedoch dieses Argument nicht für zwingend. Die Extremfälle, die Pauli[1]) für die Erdalkalien als $(1+3)$- bzw. $(2+2)$-Gruppierung bezeichnet hat, sind experimentell nicht erreichbar. Selbst bei den Edelgasen, die dafür in erster Linie in Betracht kommen, die aber andererseits an dieser Stelle nicht zur Diskussion stehen, ist der Übergang von der $(1+3)$- zur $(2+2)$-Gruppierung der Terme nicht restlos vollzogen. Und selbst die viel einschneidendere Veränderung, die der Paschen-Back-Effekt in diesem Sinne hervorbringt, zeigt im Gegenteil, daß der Zusammenhang zwischen den beiden Grenzfällen niemals verloren geht[2]). Das Zwischengebiet, in dem wir uns bewegen, ist daher nicht so beschaffen, daß keine der Gruppierungen mehr gilt, sondern vielmehr derart, daß noch beide nebeneinander ihre Berechtigung haben. Überdies hat sich unsere Anschauung über die wahre Bedeutung der Quantenzahlen — man denke nur an den Bedeutungswandel von r in s — schon wiederholt geändert. Bestreitet man die Definiertheit einer Elektronenkonfiguration für den Grundzustand, so müßte man auf eine zwanglose Deutung des Chemismus der Atome weitgehend verzichten. Man müßte es dann für einen bloßen Zufall erklären, daß gerade die Elektronenanordnung, die durch das von uns modifizierte Schema hervorgehoben wird, durch besondere Einfachheit ausgezeichnet ist, daß gerade sie sämtliche für die Grundtermkomponente mit kleinstem j nötigen Paare von m-Werten enthält, daß sie ferner die einzige Anordnung ist, deren m-Werte durch die von ihr geforderten Terme vollständig, d. h. ohne in andere Anordnungen hinübergreifende Reste, verbraucht werden, daß sie automatisch eine Regel über einfache, regelrechte und verkehrte Terme liefert, und daß endlich die Übereinstimmung zwischen dem chemischen Tatsachenmaterial und unserem Aufbauschema immer befriedigend und zum Teil überaus gut ist. Es wären dann Zufälle, daß z. B. in den kleinen Perioden N und P durch die vollständige Reihe ihrer Valenzzahlen auch chemisch eine Sonderstellung einnehmen, daß die kontinuierlich ansteigende Reihe der zu stabilen Verbindungen führenden Maximalwertigkeiten in der Gruppe Sc bis Ni gerade vor Fe abbricht, bei dem zum erstenmal in dieser Reihe eine Teiluntergruppe durch die Elektronen der Zwischenschale voll aufgefüllt ist, während der gleiche

[1]) W. Pauli, Handb. d. Phys. XXIII, 254, 1925.

[2]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **20**, 371, 1924; vgl. auch Handb. d. Phys. XXIII, 236, 1925.

Einschnitt bei der dreiwertigen Stufe erst zwischen Fe und Co liegt, und daß gerade bei den Elementen mit verkehrten Termen die Valenzzahlen — beispielsweise 2 und 3 bei Co, 2 und 4 bei Ni — aus dem Schema deutlich ableitbar sind. Schon die wenigen angeführten Beispiele machen es uns schwer zu glauben, daß hier nur eine Reihe von Zufälligkeiten vorliegt, und daß der unbestreitbaren Tatsache, daß stets eine bestimmte Elektronenkonfiguration vor allen anderen ausgezeichnet ist, keine physikalische Realität zukomme.

Breslau, 26. Februar 1927.

Zur Theorie des photoelektrischen Effektes.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 4. März 1927.)

Es werden prinzipielle Fragen über die möglichen Deutungen der Undulationsmechanik diskutiert. Es wird ferner die Einwirkung auf ein Atom einer Lichtwelle, deren $h\nu$ die Ionisationsenergie des Atoms übertrifft, nach der Wellenmechanik in der Schrödinger-Madelungschen Interpretierung derselben untersucht und gezeigt, daß der sich dabei einstellende Zustand eine radiale Strömung ist, deren Geschwindigkeit in allen Punkten dieselbe ist, nämlich die durch $\frac{1}{2} m v^2 = E_0 + h\nu$ bestimmte.

1. Allgemeines. Vor kurzem hat G. Wentzel[1]) eine Untersuchung über den photoelektrischen Effekt auf Grund der Wellenmechanik veröffentlicht, wobei er die Bornsche Interpretierung derselben benutzte. Indem er gemäß dieser Interpretierung die Amplituden der im kontinuierlichen Gebiet liegenden Störungsschwingungen als die der Wahrscheinlichkeiten der Emission von Elektronen mit einer bestimmten Energie ansieht, zieht er aus der Schrödingerschen Dispersionstheorie sofort den Schluß, daß die Emission von Elektronen mit der Energie

$$E = E_0 + h\nu \quad (E_0 \text{ stets negativ!}) \tag{1}$$

die überwiegend wahrscheinlichste ist, wobei die „Steilheit" der Wahrscheinlichkeitskurve von derselben Ordnung, wie die Schärfe einer Spektrallinie ist, so daß „praktisch" nur Elektronen von der Energie (1) vorkommen.

Die Annahme der Bornschen Interpretation der Undulationsmechanik bedeutet, konsequent durchgeführt, den Verzicht auf die raumzeitliche und daher auch modellmäßige Beschreibung der atomaren Vorgänge[2]). Die Schrödingersche Gleichung stellt demnach das statistische Verhalten von einer großen Anzahl von Atomen dar. Was und wie dieses mit einem einzelnen Atom geschieht, darf sogar gewissermaßen nicht gefragt werden, da die Frage nach Born prinzipiell unbeantwortbar sein sollte.

Andererseits hat E. Madelung in konsequenter Verfolgung der ursprünglichen Schrödingerschen Interpretierung gezeigt, daß die Schrödingersche Wellengleichung auf die übliche hydrodynamische Form gebracht werden kann und in diesem Sinne die Bewegungsgleichung der kontinuierlich verteilten Elektrizität darstellt[3]).

---

[1]) ZS. f. Phys. **40**, 574, 1926.

[2]) M. Born, ebenda **37**, 863; **38**, 803; **40**, 167, 1926.

[3]) E. Madelung, ebenda **40**, 322, 1926.

Bei dieser Betrachtungsweise konnte man direkt auf die partiellen Differentialgleichungen für „Massendichte“ und „Geschwindigkeiten“ zurückgreifen. Die Schrödingersche Funktion ψ spielt dabei nur eine mathematische Hilfsrolle und soll zur Erleichterung der Integration der hydrodynamischen Gleichungen dienen, etwa wie die Potentiale in der Maxwell-Lorentzschen Theorie, welche ja auch nicht mehr den Maxwellschen Gleichungen, sondern anderen genügen.

Das besonders Anziehende dieser Auffassung liegt darin, daß neben den elektromagnetischen Gleichungen des Feldes, welche das Feld bei gegebener Ladungsverteilung bestimmen, die Bewegungsgleichungen für die Ladung selbst hinzutreten, was das gesamte System von Gleichungen der Physik vervollständigt und uns die Einsicht in die tiefsten Einzelheiten der atomaren Vorgänge gestatten dürfte.

Soviel auch die beiden Auffassungen verschieden zu sein scheinen, möchten wir doch glauben, daß sie vollständig untereinander vereinbar sind. Wie in der elektromagnetischen Feldtheorie den Lorentzschen Gleichungen, welche für das Feld eines einzelnen Elektrons gelten, die formalen Maxwellschen Gleichungen entsprechen, welchen nur statistischer Sinn zukommt, so dürfte es auch in diesem Falle sein.

Der Versuch solch einer Versöhnung der beiden Betrachtungsweisen scheint um so mehr gerechtfertigt, als der allgemeine Beweis einer prinzipiellen Unmöglichkeit der raumzeitlichen kausalen Beschreibung der atomaren Vorgänge noch nirgends erbracht worden ist, und sogar die Möglichkeit solch eines Beweises sehr zweifelhaft erscheint.

2. Wollen wir nun den Photoeffekt vom Madelungschen Standpunkt aus betrachten, so müssen wir daran erinnern, daß, wenn ψ durch

$$\psi = \alpha e^{\beta i} \tag{2}$$

gegeben ist, α^2 der Dichte, und grad β der Strömungsgeschwindigkeit proportional ist[1]). Dies läuft darauf hinaus, $\psi\bar{\psi}$ der Ladungsdichte und $\bar{\psi}$ grad $\psi - \psi$ grad $\bar{\psi}$ der Stromdichte proportional zu setzen.

Wir haben nach Schrödinger[2]) für die Raumdichte ϱ und die Stromdichte J die Ausdrücke

$$\varrho = e\psi\bar{\psi} \tag{3a}$$

$$J = \frac{he}{4\pi i m}(\bar{\psi}\ \text{grad}\ \psi - \psi\ \text{grad}\ \bar{\psi}). \tag{3b}$$

---

[1]) E. Madelung, l. c.

[2]) Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926 (Formel 42).

Da nach der Elektrodynamik

$$J = \varrho v, \tag{4}$$

wo v die Geschwindigkeit ist, so folgt aus (2) und (3):

$$\varrho = e\alpha^2 \quad \text{und} \quad v = \operatorname{grad} \frac{\beta h}{2\pi m}, \tag{5}$$

also die Madelungschen Ausdrücke.

In dem von G. Wentzel untersuchten Falle der Einwirkung einer periodischen elektromagnetischen Welle von der Frequenz ν auf ein im Grundzustand sich befindendes Wasserstoffatom, ist ψ in genügender Entfernung vom Atom durch[1])

$$\psi = -iC\frac{\cos\Theta}{r} e^{i(-kr+\omega t+\alpha)} \tag{6}$$

$$k = \frac{2\pi}{h}\sqrt{2m(h\nu + E_0)} \tag{7}$$

gegeben, wobei C eine von den Koordinaten unabhängige Größe ist.

Es ist also

$$\varrho = eC^2\frac{\cos^2\Theta}{r}. \tag{8}$$

Bildet man nun nach (3b) den Ausdruck für J, so findet man leicht

$$\varrho v = J_r = -\frac{hek}{2\pi m} C^2 \frac{\cos^2\Theta}{r^2} \tag{9}$$

$$J_\Theta = 0.$$

Durch Division von (9) durch (8) folgt

$$v = -\frac{hk}{2\pi m} \tag{10}$$

oder nach (7)

$$v = \sqrt{\frac{2(h\nu + E_0)}{m}}. \tag{11}$$

Dies ist aber gerade die Geschwindigkeit, mit welcher die Elektronen gemäß dem Einsteinschen Gesetz beim photoelektrischen Effekt austreten.

Ist m die gesamte Masse der strömenden Elektrizität, so ist die totale kinetische Energie der Strömung $\frac{1}{2}mv^2 = E_0 + h\nu$; die photoelektrische Gleichung ist somit exakt erfüllt.

---

[1]) G. Wentzel, l. c. S. 581.

Wir haben also c vor uns das Bild einer radialen Strömung der Elektrizität mit der überall gleichen Geschwindigkeit v. Nur die Strom- bzw. Ladungsdichte sind von Θ gemäß (9) und (8) abhängig.

Außerhalb $r = 0$ ist stets $\operatorname{div} J = 0$ und ρ zeitlich konstant. Bis zu $r = 0$ reicht allerdings unsere Lösung nicht hin; jedenfalls muß im Gebiet des Atoms $\operatorname{div} J \neq 0$ sein, was den Verlust des Elektrons durch das Atom zum Ausdruck bringt.

Doch fällt die Beschreibung des Vorganges des Elektronenverlustes prinzipiell aus dem Rahmen dieser Betrachtung, weil wir uns hier auf stationäre Prozesse beschränkt haben. Der uns interessierende Vorgang ist aber strenggenommen nicht stationär. Bei der Wentzelschen Betrachtung ist dieser Umstand unwesentlich, da es sich um die statistische Erscheinung eines Photoelektronenstromes handelt, welcher stationär ist. Dies gilt aber nicht für Elementarprozesse. Die Einführung eines Dämpfungsfaktors $e^{-\gamma t}$, reicht hier nicht aus. Man müßte von Hause aus die Schrödingersche Dispersionstheorie in dem Sinne verallgemeinern, daß man nicht nur die unter der Einwirkung der Lichtwelle sich einstellenden stationären Zustände untersucht, sondern auch den zeitlichen Verlauf der Übergänge vom unerregten Zustand in den erregten.

Die angeführten Betrachtungen können auch natürlich nichts über die Gesamtzahl der emittierten Elektronen aussagen. Wir möchten hier die Vermutung aussprechen, daß dies mit dem eben erläuterten Umstand aufs engste zusammenhängt. Die Geschwindigkeit der sich endgültig einstellenden stationären Strömung ist, wie wir sehen, von der Intensität des einfallenden Lichtes unabhängig, und allein durch dessen Frequenz bestimmt. Die Zeit der Einstellung des stationären Zustandes wird aber vermutlich kleiner, je größer die Intensität des einfallenden Lichtes ist. Je kleiner aber diese Übergangszeit, desto mehr elementare photoelektrische Prozesse treten in der Zeiteinheit auf.

In dieser Weise dürfte sich die Abhängigkeit des gesamten Photostromes von der Intensität sowie von anderen Faktoren ergeben.

East Pittsburgh, Pa., Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Co., Februar 1927.

Zur Frage nach der Symmetrie der Atome in den Kristallen.

Von **Karl Herrmann** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 14. März 1927.)

Es wird gezeigt, daß die bislang erforschten Kristallstrukturen nicht dazu zwingen, den Atomen oder Atomionen eine hexagonale Eigensymmetrie zuzuschreiben.

Jedem an irgend einer Stelle des Symmetriegerüstes einer Schoenfliesschen Raumgruppe (R.-G.) liegenden Punkte kommt eine bestimmte Eigensymmetrie zu[1]). Partikeln, die an solcher Stelle lokalisiert sind, müssen also diese Eigensymmetrie aufweisen. Es sind dies die bekannten Symmetrien der 32 Kristallklassen, von Schoenflies auch *K*-Gruppen genannt[2]).

Es interessiert nun die Frage nach den Eigensymmetrien, mit welchen die chemischen Atome[3]) in den bereits erforschten Strukturen vorkommen. Gewisse Aussagen darüber sind an Hand des bis jetzt erforschten Materials möglich, allerdings in einem Ausmaß, das in bestimmter Weise beschränkt ist.

Es gehört nämlich in erster Linie die Kenntnis der R.-G. dazu und diese ist in einer sehr großen Zahl der untersuchten Fälle nicht eindeutig angebbar. Dies aus dem Grunde, weil es Anzahlen von Atomkonfigurationen gibt, die in mehreren R.-G. möglich sind. Zum mindesten steht dann eine Anzahl von Atomsymmetrien zur Verfügung, aus der eine eindeutige Wahl zu treffen man bisher kein zuverlässiges Kriterium kennt.

Hiernach will es scheinen, als ob eine Untersuchung über die auftretenden Eigensymmetrien unsichere Ergebnisse zeitigen müßte bzw. verfrüht sei. In der Tat ist das Problem auch meistens beiseite geschoben worden. In seinem Buche „The Structure of Crystals" widmet R. W. G. Wyckoff dieser Frage nur einen kurzen Abschnitt auf S. 398, welcher aber für die vorliegenden Überlegungen von Wichtigkeit ist, weil darin die Hauptschwierigkeit scharf hervorgehoben wird. Nachdem Wyckoff darauf hingewiesen hat, daß in verschiedenen Strukturen von einem bestimmten Atom — z. B. Ca — jedesmal eine andere Eigensymmetrie verlangt wird, schließt er: „Eine solche Annahme ... zwingt

[1]) A. Schoenflies, Theorie der Kristallstruktur, S. 263ff. Berlin 1923.
[2]) Derselbe, ZS. f. Krist. **63**, 193, 1926.
[3]) bzw. Atomionen. Eine Unterscheidung ist für den hier vorliegenden Zweck nicht erforderlich.

zu der Folgerung verschiedener Atomsymmetrien in verschiedenen Kristallen; denn selbst wenn man einem Atom, welches mitunter in kubischen und mitunter in hexagonalen Kristallen vorkommt, nur ein kugelförmiges Wesen zuschreibt, und es dementsprechend einer bestimmten äußeren Form entbehrt, so ist doch nicht ersichtlich, wie es gleichzeitig die kubischen und die hexagonalen Achsen in sich beherbergen kann."

Diese Schwierigkeit soll in der vorliegenden Arbeit diskutiert werden.

Unter den 32 *K*-Gruppen gibt es zwei ausgezeichnete Höchstsymmetrien. Erstens die Symmetriegruppe O_h — entsprechend der kubisch-holoedrischen Klasse — und zweitens die Symmetriegruppe D_{6h}, welche der höchsten hexagonalen, nämlich der hexagonal-holoedrischen Klasse zukommt. Die Auszeichnung dieser beiden höchstsymmetrischen Klassen besteht darin, daß alle anderen 30 Symmetrien Untergruppen von diesen sind, und zwar entweder nur von O_h, oder nur von D_{6h} oder aber von beiden. Die Tabelle zeigt dies[1]).

Symmetrie-Untergruppen.

	Einzeln zugehörig	Gemeinsam
O_h	$O\ T_d\ T_h\ D_{4h}\ T\ D_4\ V_d\ C_{4h}\ S_4\ C_{4v}\ C_4$	$V_h\ V\ C_i\ C_{2h}\ C_{2v}\ C_2\ C_s\ C_1$
D_{6h}	$D_6\ C_{6h}\ D_{3h}\ C_{3h}\ C_{6v}\ C_6$	$D_{3d}\ D_3\ C_{3i}\ C_{3v}\ C_3$

Betrachtet man die dem hexagonalen System zugehörigen R.-G., so sieht man, daß in ihnen als Eigensymmetrien nicht nur die spezifisch hexagonalen, sondern auch die gemeinsamen vorkommen, welch letztere ja auch Untersymmetrien der kubischen Höchstsymmetrie sind[2]). Unter den hexagonalen R.-G. sind es die folgenden 15, in welchen Atomlagen mit den nicht-kubischen, d. h. nur-hexagonalen Symmetrien vorhanden sind:

$$C_{3h}^1,\ D_{3h}^1,\ D_{3h}^2,\ D_{3h}^3,\ D_{3h}^4,\ C_6^1,\ C_{6h}^1,\ C_{6h}^2,$$
$$C_{6v}^1,\ C_{6v}^2,\ D_6^1,\ D_{6h}^1,\ D_{6h}^2,\ D_{6h}^3,\ D_{6h}^4.$$

Zwei kritisch zusammengestellte kürzlich erschienene Sammlungen ermöglichen die weitere Untersuchung, wie viele von diesen R.-G. bereits aufgefunden worden sind. Es sind dies die International Critical Tables (Referent für die erforschten Kristallstrukturen R. W. G. Wyckoff) und das Handbuch der Physik, Bd. XXIV, Kap. 4: „Der Aufbau der festen

[1]) Vgl. hierzu K. Weissenberg, ZS. f. Krist. **62**, 13 ff., 1925.

[2]) Vgl. hierzu H. Mark, Die Verwendung von Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926, Tabelle 52.

Materie und seine Erforschung durch Röntgenstrahlen", von Prof. Dr. P. P. Ewald, VII. „Darstellung der erforschten Strukturen".

Aus diesen findet man zu der hier interessierenden Frage folgende Angaben:

1. Bei Ewald: D_{6h}^4 für Be, Mg, Zn, Cd, Tl(?), Zr, Hf, Ce, Co, Ru, Os in metallischer Form. Bei Wyckoff sind (in der A-Tafel) dieselben Elemente aufgeführt, jedoch ist die R.-G.-Angabe mit Fragezeichen versehen. Die Atome bilden den Strukturtyp der hexagonalen dichtesten Kugelpackung und würden in der R.-G. D_{6h}^4 die Eigensymmetrie D_{3h} haben müssen.

Es ist nun aber nicht unbedingt erforderlich, für diese Kristalle die R.-G. D_{6h}^4 zu verlangen. Die hexagonale dichteste Kugelpackung ist nämlich außerdem auch noch möglich in den R.-G. D_3^1, D_{3d}^2, D_6^6, C_{3h}^1, D_{3h}^1, D_{3h}^4 und C_{6h}^2[1]). Röntgenographisch sind diese R.-G. in diesem Falle nicht zu unterscheiden. Fragt man nach den kristallographischen Angaben so kann man der Landoldt-Börnstein-Tabelle 107 folgende Angaben entnehmen:

Nur bei Zn findet sich die Zuordnung zur ditrigonal-skalnoedrischen Klasse (D_{3d}), und zwar mit Fragezeichen versehen; die anderen Elemente entbehren der kristallographischen Zuordnung, jedenfalls ist nicht die holoedrische Klasse angegeben.

Verwendet man also diese wenigen Indizien kristallographischer Herkunft, so wäre die Angabe einer R.-G. aus der holoedrischen Klasse noch unsicherer und man wird eher zur R.-G. D_{3d}^2 geführt. In dieser[2]) wird aber von den Atomen nur die Eigensymmetrie D_3 verlangt, und diese ist Untersymmetrie von O_h.

2. Analog liegt der Fall bei Molybdänglanz (MoS_2), der zweiten von Ewald mit D_{6h}^4 ausgeführten Struktur. Diese Substanz ist untersucht von O. Hassel[3]). Der Autor sagt am Schlusse seiner Arbeit: „Die Raumgruppe des MoS_2 ist also sehr wahrscheinlich eine der vier zuerst angegebenen." Diese sind: D_{3h}^4, C_{6h}^2, D_6^6, und D_{6h}^4. In D_6^6 würde von dem Molybdänatom auch nur D_3 verlangt werden (die S-Atome werden in den genannten R.-G. nur mit C_{3v} bzw. C_3 beansprucht). D_6^6

[1]) Dabei sind in D_3^1, C_{3h}^1 und D_{3h}^1 die Lagen nicht strukturell gleichwertig. — Auch in weiteren R. G. läßt sich hexagonale dichteste Kugelpackung herstellen, jedoch nicht mit Symmetriehauptlagen für die Atome.

[2]) Übrigens auch in D_3^1 und D_6^6.

[3]) O. Hassel, ZS. f. Krist. **61**, 92, 1925.

mit einer subkubischen Eigensymmetrie für Mo ist wenigstens nicht ausgeschlossen. Die kristallographische Angabe der hexagonalen holoedrischen Klasse für MoS_2 fällt nicht sehr schwer ins Gewicht, da schon öfters kristallographische Klassenangaben durch röntgenographische Nachprüfung verändert worden sind, jedoch stets nach der Seite niedrigerer Symmetrie hin.

3. In einem dritten Falle wird von Ewald (wie auch von Wyckoff) die R.-G. D_{6h}^4 nur fakultativ angeführt, nämlich hervorgehend aus C_{6v}^4, wenn der hier verfügbare Parameter gerade den Wert $^1/_4$ annehmen sollte. Es trifft die Verbindungen NiAs, FeS, FeSe, CoS, NiS, NiSe, NiSb. In der letztgenannten R.-G. wird von den Atomen nur die Eigensymmetrie C_{3v} verlangt, die subkubisch ist, und zwar jedesmal von beiden Elementen in gleicher Weise[1]).

Diese drei Beispiele sind bei Ewald die einzigen aus den obengenannten R.-G. mit spezifisch hexagonalen Eigensymmetrien, und man sieht, daß sie keine durchschlagende Beweiskraft haben gegen den Satz, daß in den bisher erforschten Strukturen die Atome entweder nur mit der höchsten kubischen Eigensymmetrie O_h vorkommen, oder mit einer von deren Untersymmetrien[2]).

Diese Aussage wird auch nicht beeinträchtigt durch zwei Mineralien, die in die Critical Tables aufgenommen sind und hier erörtert werden müssen. Es sind dies: Swedenborgit[3]) $[NaSb(AlO_3)_2]$ mit der R.-G. D_{6h}^4 und Apatit[4]) $[Ca(FCl)] . Ca_4(PO_4)_3$ mit der R.-G. C_{6h}^2[5]).

Bei dem ersten Mineral würde entweder für Na oder für Sb die nicht-subkubische Symmetrie D_{3h} verlangt werden müssen, wenn die R.-G. unbestreitbar richtig wäre. Nun ist aber hier die hexagonale Holoedrie aus den üblichen kristallographischen Methoden und aus einer Laueaufnahme längs der hexagonalen Achse gefolgert worden.

---

[1]) In D_{6h}^4 würde übrigens beiden Atomen eine verschiedene Eigensymmetrie zuzuschreiben sein, dem einen D_{3d}, dem anderen D_{3h}, vorausgesetzt, daß die Strukturanordnung beibehalten wird.

[2]) Es soll hiermit nicht gesagt sein, daß die höchste kubische Symmetrie O_h wirklich vorkommt.

[3]) G. Aminoff, ZS. f. Krist. **60**, 262, 1924.

[4]) H. Hentschel, Zentralbl. f. Mineral. 1923, S. 609.

[5]) Diese beiden Substanzen sind in den Handbuchtabellen nicht aufgeführt. In ihnen kommen Atome in allgemeinerer Lage vor, als in den vorgenannten drei Strukturen.

Beide Methoden sind wieder nicht eindeutig. Die kristallographische Methode kann durch ihren negativen Ausfall eine niedrigere Symmetrie nicht ausschließen, die aufgefundene Symmetrie des Lauebildes läßt außer der Klasse D_{6h} auch noch die Klassen D_{3h}, C_{6v} und D_6 zu[1]). In diesen Klassen haben die R.-G. D^4_{3h} und C^4_{6v} dieselben Auslöschungsbedingungen wie D^4_{6h}[2]), und in C^4_{6v} lassen sich die zwei Molekeln auch sehr gut anordnen, und zwar sämtlich mit subkubischen Symmetrien, deren höchste C_{3v} ist.

Analog ist die Lage beim Apatit. Die dafür angegebene R.-G. C^2_{6h} ist nach Lauebildsymmetrie und Auslöschungsbedingungen ähnlich mit der R.-G. C^6_6, in welcher (mit der höchsten Symmetrie C_3) die sämtlichen Atome untergebracht werden können.

In dem von W. L. Bragg und J. West untersuchten Beryll[3]) ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) mit zwei Molekeln in der R.-G. D^2_{6h} ist nach der Zähligkeit für alle Atome Platz mit subkubischen Eigensymmetrien.

Soweit also das bisherige Material reicht, scheinen keine unwiderleglichen Einwände gegen die angeführte Aussage zu bestehen. Das Material aber ist so sehr gering nicht.

Man findet (in ungefähren Zahlen): Anzahl der gefundenen R.-G. bei Ewald etwa 50 (ziemlich dieselben bei Wyckoff), davon fünf hexagonale; Strukturen bei Ewald etwa 50, davon 11 (eigentlich) hexagonale. Untersucht sind 54 Elemente (bei Wyckoff 58) und etwa 220 anorganische Verbindungen (bei Wyckoff etwa 300), unter beiden etwa 40 (eigentlich) hexagonale.

Solange nicht ein unwiderlegliches Beispiel vom Gegenteil gefunden wird, darf man also wohl die Vorstellung von kubischen und subkubischen Atomsymmetrien als qualifizierte Arbeitshypothese verwenden[4]), in erster Linie bei einer Reihe von Fragen, die mit dem Kristallbau und damit verwandten Gebieten zusammenhängen. Die Fundierung der Hypothese von der Seite der Atomstruktur her, etwa durch Anordnung von

---

[1]) Vgl. H. Mark, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, S. 370. Leipzig 1926.

[2]) Vgl. R. W. G. Wyckoff, Kriterien für hexagonale Raumgruppen und die Kristallstruktur von β-Quarz, ZS. f. Krist. **63**, 507, 1926.

[3]) Diese Substanz ist die einzige aus den in den Physikalischen Berichten 1926 referierten, welche nach ihrer R.-G. hier in Betracht käme. — Die dort noch aufgeführten organischen Substanzen tun hier wegen ihrer Vielzahl von Atomen, die kaum je in hochsymmetrischer Hauptlage liegen können, nichts zur Sache.

[4]) Wie dies schon häufig in theoretischen Arbeiten geschehen ist.

Elektronen oder Elektronenbahnen, ist eine andere Frage, die zunächst hier nicht hergehört.

Die in dem zitierten Satz von Wyckoff skizzierte, übrigens allgemein bekannte Schwierigkeit der Vorstellung gleichzeitiger Hexagonalität und Kubizität wäre, wenn sich die Arbeitshypothese bewähren sollte, behoben. Denn tetragonale, trigonale und niederere Symmetrien können als durch einfache Deformationen aus den kubischen entstanden gedacht werden, während es nicht möglich ist, Hexagonalität durch Deformationen daraus hervorzubringen.

Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg. Institut für Phys. Chemie und Elektrochemie.

Über eine Minimumeigenschaft der Schrödingerschen Wellengruppen.

Von **A. Markoff** in Leningrad.

(Eingegangen am 18. März 1927.)

Es werden die dem harmonischen Oszillator entsprechenden Schrödingerschen „Wellenpakete" aus einer Minimumforderung hergeleitet.

Die Schrödingersche Wellengleichung für den linearen harmonischen Oszillator lautet:

$$\frac{1}{m}\frac{\partial^2\psi}{\partial q^2} - \frac{4\pi i}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} - \frac{16\pi^4}{h^2}\nu^2 m q^2\psi = 0\,^{1}). \tag{1}$$

Hier bezeichnet q die Elongation der schwingenden Partikel, t die Zeit, m die Masse, ν die klassische Frequenz, h die Plancksche Konstante, ψ die Wellenfunktion. Das Problem der Quantisierung besteht in der Auffindung der Funktionen $\psi(q,t)$, welche der Gleichung (1), der Stetigkeitsforderung und den „Grenzbedingungen im Unendlichen"

$$\lim_{\substack{q=\pm\infty\\ t=\text{const}}} \psi(q,t)\,q^k = 0 \tag{2}$$

für jedes positive ganze k genügen sollen. Die allgemeine Lösung des Problems lautet:

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n(x)\, e^{2\pi i \nu_n t}, \tag{3}$$

wo

$$x = 2\pi\sqrt{\frac{m\nu}{h}}\,q,$$

$$\varphi_n(x) = \frac{e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)}{\sqrt{2^n n!\,\sqrt{\pi}}}$$

[$H_n(x)$ das n-te Tschebyscheff-Hermitesche Polynom],

$$\nu_n = (n + \tfrac{1}{2})\,\nu$$

und die unbestimmten (komplexen) Koeffizienten a_n der Bedingung

$$\lim_{n=\infty} a_n n^k = 0$$

für jedes positive ganze k Genüge leisten.

Schrödinger hat gezeigt, daß man die Funktion

$$\mu(x,t) = \psi\bar{\psi}$$

---

[1]) Ann. d. Phys. **81**, 112, 1926.

als Dichte gewisser auf der x-Achse gelegener elektrischer Massen betrachten kann[1]). Die Koordinate ξ des „Schwerpunktes" dieser Massen drückt sich als Quotient der [infolge von (2) absolut konvergenten] Integrale

$$\xi(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mu x\, dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \mu\, dx}$$

aus.

Der Quotient der (ebenfalls konvergenten) Integrale

$$\varkappa(t) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \mu (x-\xi)^2\, dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \mu\, dx} \tag{4}$$

kann als Maß der Zerstreuung der betrachteten Massen gelten.

Wir stellen uns nun die folgende Frage:

Für welche Folge der Koeffizienten a_n nimmt der zeitliche Mittelwert von $\varkappa$ seinen kleinstmöglichen Wert an?

Um $\varkappa$ durch die Koeffizienten a_n auszudrücken, schreiben wir (4) in der Form

$$\varkappa = \frac{J_2}{J_0} - \frac{J_1^2}{J_0^2},$$

wo

$$J_k = \int_{-\infty}^{\infty} \mu x^k\, dx$$

ist. Für die Integrale J_k ergibt sich aus (3)

$$J_k = \sum_{n_1, n_2 = a}^{\infty} a_{n_1} \bar{a}_{n_2} e^{2\pi i (n_1 - n_2)\nu t} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{n_1}(x)\, \varphi_{n_2}(x)\, x^k\, dx\,^2).$$

Benutzt man ferner die Relation

$$H_{n+1}(x) - 2x H_n(x) + 2n H_{n-1}(x) = 0$$

und die Orthogonalitätsbedingungen

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{n_1} \varphi_{n_2}\, dx = \begin{cases} 0 \text{ für } n_1 \neq n_2, \\ 1 \quad , \quad n_1 = n_2, \end{cases}$$

[1]) E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, vierte Mitteilung. Ann. d. Phys. **81**, 109, 1926.

[2]) Die Integration gliedweise auszuführen ist wegen (2) erlaubt.

so erhält man leicht die Formeln:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{n_1} \varphi_{n_2} x\, dx = \begin{cases} 0 \text{ für } |n_1 - n_2| \neq 1, \\ \sqrt{\frac{n}{2}} \text{ für } n_1 = n,\ n_2 = n-1; \end{cases}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{n_1} \varphi_{n_2} x^2\, dx = \begin{cases} 0 \text{ für } |n_1 - n_2| > 2 \text{ und für } |n_1 - n_2| = 1, \\ \frac{1}{2}\sqrt{n(n-1)} \text{ für } n_1 = n,\ n_2 = n-2, \\ n + \frac{1}{2} \text{ für } n_1 = n_2 = n. \end{cases}$$

Wir haben also

$$J_0 = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \bar{a}_n,$$

$$J_1 = \Re \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{2n}\, a_n \bar{a}_{n-1} e^{2\pi i \nu t},$$

$$J_2 = \Re \sum_{n=2}^{\infty} \sqrt{n(n-1)}\, a_n \bar{a}_{n-2} e^{4\pi i \nu t} + \sum_{n=0}^{\infty} (n + \tfrac{1}{2})\, a_n \bar{a}_n.$$

Für den Mittelwert von x ergibt sich daraus

$$M_t(x) = \frac{1}{2} + \frac{\sum_{n=0}^{\infty} a_n \bar{a}_n \cdot \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \bar{a}_n - \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{n}\, a_n \bar{a}_{n-1} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \sqrt{n}\, \bar{a}_n a_{n-1}}{\left(\sum_{n=0}^{\infty} a_n \bar{a}_n\right)^2}.$$

Der Zähler dieses Ausdruckes ist das Produkt zweier unendlicher Matrizen:

$$\begin{vmatrix} a_0 & a_1 & a_2 & \dots \\ \sqrt{1}\, a_1 & \sqrt{2}\, a_2 & \sqrt{3}\, a_3 & \dots \end{vmatrix} \text{ und } \begin{vmatrix} \bar{a}_0 & \bar{a}_1 & \bar{a}_2 & \dots \\ \sqrt{1}\, \bar{a}_1 & \sqrt{2}\, \bar{a}_2 & \sqrt{3}\, \bar{a}_3 & \dots \end{vmatrix},$$

und kann als solches in Form einer konvergenten Summe

$$\sum_{\substack{s,\ r=1 \\ s>r}}^{\infty} \left| a_{r-1} \sqrt{s}\, a_s - a_{s-1} \sqrt{r}\, a_r \right|^2$$

dargestellt werden[1]). Daraus folgt

$$M_t(x) \geqq \tfrac{1}{2},$$

wobei das Gleichheitszeichen nur in dem Falle gilt, wenn alle Ausdrücke

$$a_{r-1} \sqrt{s}\, a_s - a_{s-1} \sqrt{r}\, a_r$$

verschwinden.

Der kleinstmögliche Wert von $M_t(x)$ wird daher für

$$a_0 : \sqrt{1}\, a_1 = a_1 : \sqrt{2}\, a_2 = a_2 : \sqrt{3}\, a_3 = \dots,$$

d. h. für

$$a_n = \frac{\alpha}{\sqrt{n}} a_{n-1} \qquad (n = 1, 2, \dots)$$

[1]) Siehe G. Kowalewski, Einführung in die Determinantentheorie, § 158.

erreicht, wo α eine von n unabhängige willkürliche Konstante ist [α ist endlich, denn die Größen $a_n (n = 0, 1, \ldots)$ sind nicht sämtlich Null]. Daraus folgt unmittelbar

$$a_n = C \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \qquad (n = 0, 1, \ldots),$$

wo $C = a_0$ eine andere (nicht verschwindende) Konstante ist.

Auf diese Weise sind wir zu den von Schrödinger[1]) willkürlich gewählten Koeffizienten gelangt (zur vollen Übereinstimmung hat man noch $\alpha = \frac{A}{\sqrt{2}}$, $C = \pi^{1/4}$ zu setzen). Das Verhalten des Realteiles der entsprechenden Funktion ψ ist in der soeben erwähnten Arbeit von Schrödinger untersucht. Für die uns interessierende Funktion μ erhält man unschwer

$$\mu = \frac{C^2}{\sqrt{\pi}} e^{\frac{A^2}{2} - [x - A\cos(2\pi\nu t + \delta)]^2}$$

mit

$$A = \sqrt{2}\,|\alpha|, \qquad \delta = \arg\alpha.$$

Der Verlauf der Funktion μ (im Gegensatz zu dem des Realteiles von ψ) hat immer die Gestalt einer Gaußschen Fehlerkurve. Die Form dieser Kurve ändert sich im Laufe der Zeit nicht, während das Maximum harmonische Schwingungen mit der Amplitude A und der Frequenz ν ausführt. Wegen der Konstanz der Form der Kurve haben wir

$$\varkappa = \text{const} = \tfrac{1}{2}.$$

Dies zeigt, daß auch der größte Wert von $\varkappa$ in diesem Falle ein Minimum ist.

Die Größe $\sqrt{\varkappa}$ kann man als „Girationsradius" der Wellengruppe im Maßstab x bezeichnen. Für den Girationsradius im Maßstab q erhalten wir in unserem Falle

$$R = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{h}{2m\nu}},$$

welcher Ausdruck bei konstanten m und ν gleichzeitig mit h verschwindet

Leningrad, 13. März 1927.

---

[1]) E. Schrödinger, Der stetige Übergang von der Mikro- zur Makromechanik. Die Naturwissenschaften **14**, 664, 1926.

Mitteilungen aus dem II. Physikalischen Institut der Universität und dem Institut für Radiumforschung in Wien.

Die Zerlegung der Elemente durch Atomzertrümmerung.

Von **Gerhard Kirsch** und **Hans Pettersson** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1927.)

Die noch bestehenden Abweichungen zwischen den Ergebnissen in Wien und in Cambridge auf dem Gebiete der Atomzertrümmerung werden besprochen. Zur Erklärung werden die Unterschiede in der verwendeten Methodik herangezogen und ein Übersehen der schwachen Szintillationen der langsamen H-Teilchen als Grund für die negativen Resultate der Cambridger Versuche angegeben. Durch Versuche nach unabhängigen Methoden wird diese Erklärung gestützt und die früheren Angaben der Wiener Arbeiter über die Zertrümmerung verschiedener Elemente aufrechterhalten.

Seitdem Sir Ernest Rutherford [1]) im Jahre 1919 die Zertrümmerbarkeit der Atome beim Zusammenstoß von schnellen α-Teilchen mit Atomkernen entdeckt hat, wurden Untersuchungen auf diesem Gebiete fast ausschließlich vom Cavendish-Laboratorium in Cambridge und von den Wiener Instituten veröffentlicht. Die hauptsächlichen Ergebnisse mögen hier kurz zusammengefaßt werden.

Im Jahre 1919 fand Rutherford bei Bestrahlung von trockenem Stickstoff oder Luft mit α-Teilchen eines starken Ra C-Präparates Partikeln deren Reichweite in Luft etwa 30 cm betrug. Die Szintillationen, welche diese Partikeln auf einem Zinksulfidschirm hervorriefen, waren ähnlich jenen der H-Partikeln, die durch schnelle α-Teilchen in Wasserstoff erzeugt werden [2]). Rutherford nahm an, daß diese Partikeln aus Stickstoff Wasserstoffkerne oder Protonen sind, die durch direkten Zusammenstoß vom Stickstoffkern abgespalten werden.

Im folgenden Jahre veröffentlichte derselbe Verfasser Messungen über die magnetische Ablenkung dieser Partikeln aus Stickstoff, welche die obige Annahme noch weiter unterstützten [3]). Eine Anzahl von Elementen wurde sodann auf diesen Effekt hin geprüft, doch ergab nur Bor ein positives Resultat.

Mit einer verbesserten Methodik nahmen sodann Rutherford und Chadwick [4]) diese Versuche wieder auf und es ergab sich, daß außer Stick-

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 581, 1919.
[2]) E. Marsden, ebenda **27**, 824, 1914.
[3]) E. Rutherford, Proc. Roy. Soc. (A) **97**, 374, Bakerian Lecture, 1920.
[4]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921.

stoff noch fünf andere leichte Elemente, nämlich Bor, Fluor, Natrium, Aluminium und Phosphor H-Partikeln abgeben, deren Reichweite nach vorwärts, d. h. in der Richtung der auftreffenden α-Teilchen, 30 cm übersteigt. Außerdem wurden auch nach „rückwärts“ fliegende Partikeln großer Reichweite beobachtet [1]). Bei einer Anzahl anderer Elemente erhielt man dagegen ein negatives Resultat; es konnten nämlich H-Partikeln von einer Reichweite über 32 cm nicht beobachtet werden. Diese Grenze war bei den meisten Versuchen durch die „natürlichen“ H-Partikeln, die einer Wasserstoffverunreinigung zugeschrieben werden müssen, bedingt. Die Zahl der Partikeln, die bei Aluminium beobachtet wurde, war von der Größenordnung 2 pro Million auftreffender α-Teilchen. Die offenkundige Inaktivität der anderen untersuchten Elemente wurde Unterschieden in der Kernstruktur zugeschrieben; (die zertrümmerbaren Atomkerne sind nämlich in bezug auf ihr Atomgewicht fast alle vom gleichen Typus $A = 4n + 3$), wobei angenommen wird, daß ein äußerer H-Satellit, der in einiger Entfernung den Hauptkern umkreist und an ihn durch Nicht-Coulombsche Kräfte gebunden ist, direkt vom α-Teilchen getroffen wird. In einer weiteren Arbeit veröffentlichten dieselben Autoren [2]) Messungen über die magnetische Ablenkbarkeit der Partikeln aus Fluor, Aluminium und Phosphor, deren Ergebnisse innerhalb der Versuchsfehler mit dem Wert für das Wasserstoffion übereinstimmten.

Im Jahre 1923 haben die Verfasser vorliegender Arbeit die Ergebnisse ihrer ersten Versuche in den hiesigen Instituten [3]) veröffentlicht, aus denen hervorgeht, daß unter Bedingungen, die eine Störung durch Wasserstoffverunreinigung ausschließen, noch drei weitere leichte Elemente, nämlich Beryllium, Silicium und Magnesium Partikeln ähnlich den H-Teilchen emittieren, deren Reichweite korrigiert [4]) 13, 15 und 20 cm beträgt. Die Zahl dieser Partikeln bei einer unteren Grenze der Reichweite von 10 cm war beträchtlich größer als die, welche von Rutherford und Chadwick bei ihren Versuchen mit anderen Elementen angegeben wird. Mit Hilfe einer photometrischen Methode fanden E. Kara-Michailova und H. Pettersson [5]), daß die Helligkeit der Szintillationen, die von solchen

[1]) Vgl. G. Kirsch, Phys. ZS. **26**, 379, 1925.

[2]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **43**, 417, 1922.

[3]) G. Kirsch und H. Pettersson, ebenda **47**, 500, 1924; Mitt. Ra-Inst. Nr. 160.

[4]) Vgl. Pettersson und Kirsch, „Atomzertrümmerung“, S. 70. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1926.

[5]) E. Kara-Michailova und H. Pettersson, Nature **113**, 715, 1924; Mitt. Ra-Inst. Nr. 164.

Partikeln aus Silicium erregt werden, gleich ist der von H-Partikeln aus natürlichem Wasserstoff, und zwar ungefähr $^1/_3$ der Helligkeit der Szintillationen schneller α-Teilchen beträgt.

Im Jahre 1924 gingen Kirsch und Pettersson[1]) zur Beobachtung von H-Partikeln über, die unter einem Winkel von etwa 90° zur Richtung der auffallenden α-Teilchen emittiert werden und konnten damit verschiedene Elemente auf H-Teilchen untersuchen, deren Reichweite beträchtlich kleiner als die der auffallenden α-Teilchen ist. Mit dieser Methode fand Pettersson[2]) H-Partikeln kurzer Reichweite aus Kohlenstoff und konnte die Ergebnisse mit Beryllium und Silicium bestätigen; die Ausbeute an H-Partikeln bei einer unteren Grenze der Absorption von 1,5 cm erwies sich jedoch noch höher als bei den früheren Versuchen, bei welchen die Atomfragmente größere Absorptionen zu durchsetzen hatten.

Ungefähr um dieselbe Zeit prüften Rutherford und Chadwick mit einer ähnlichen Methode verschiedene Elemente auf die Emission von H-Partikeln über 7 cm Reichweite und fanden bei Ne, Mg, Si, Cl, K und Ar ein positives Resultat; andere untersuchte Elemente ergaben negative Resultate; so konnten bei Kohlenstoff, der auf Partikeln von über 3 cm Reichweite untersucht wurde, keine H-Partikeln gefunden werden[3]). Die Zahl solcher Partikeln aus Elementen, die sich als zertrümmerbar erwiesen, war bedeutend kleiner als die bei Aluminium gefundene und noch kleiner als die Werte, die Kirsch und Pettersson bei ihren Zertrümmerungsversuchen erhalten haben. Rutherford und Chadwick fanden ferner eine untere Grenze für die Reichweite der H-Partikeln aus Schwefel von 15 bis 16 cm und für H-Partikeln aus Aluminium von 13 bis 14 cm. Aus theoretischen Überlegungen folgerten sie, daß dieser Wert in guter Übereinstimmung steht mit der Minimalreichweite von 4,9 cm, die eine α-Partikel haben muß, die ein Aluminiumatom gerade noch zertrümmern kann.

In einer weiteren Arbeit verwendete Pettersson die sogenannte retrograde Beobachtungsmethode, bei welcher der Winkel zwischen einfallender α-Strahlung und emittierten Atomfragmenten um 150° betrug; er fand damit Anzeichen von H-Partikeln bei Kupfer und, etwas weniger

---

[1]) G. Kirsch und H. Pettersson, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 5, 20 (Sitzungsber. d. Gauvereins Wien, 25. Februar 1924).

[2]) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 168, 1924.

[3]) E. Rutherford und J. Chadwick, Nature **113**, 457, 1924; Proc. Phys. Soc. London **36**, 417, 1924.

zwingend, auch bei Nickel. Hingegen wurden zahlreiche H-Partikeln in der gleichen Emissionsrichtung bei den Elementen Kohle, Aluminium und Magnesium gefunden [1]). Mit derselben Methode haben später Kirsch und Pettersson eine Anzahl Elemente überprüft und fanden sichere Beweise für die Zertrümmerbarkeit von zehn Elementen zwischen Ti und J [2]). Sauerstoff, der von Kirsch, und Lithium, das von Kara Michailova untersucht wurde, ergaben H-Partikeln kurzer Reichweite [3]). Ferner fand E. A. W. Schmidt [4]), der in Wien eine spezielle Untersuchung über die Zertrümmerung von Aluminium durchführte, daß eine Aluminiumfolie von 1 cm Luftäquivalent wenigstens 30 H-Partikeln pro Million auffallender α-Teilchen emittiert, anstatt 2 pro Million, welchen Wert Rutherford und Chadwick in ihrer Arbeit angeben. Ferner konnte Schmidt zeigen, daß auch noch Teilchen sehr verminderter Reichweite bis zu 1,3 cm und noch weniger die Fähigkeit besitzen, Aluminium zu zertrümmern, während er kein Anzeichen für eine untere Grenze der Reichweite der H-Partikeln finden konnte, obwohl er diese Untersuchungen bis zu Absorptionswerten von bloß 1 cm herab verfolgte. Schließlich fand G. Stetter [5]), der mit einer exakten Methode unter Anwendung kombinierter elektrischer und magnetischer Ablenkung arbeitete, daß das Verhältnis e/m für H-Partikeln aus Aluminium bis auf 2 Proz. dem Werte für das Wasserstoffion gleichkommt und daß die Zahl der H-Partikeln aus Aluminium in guter Übereinstimmung mit dem von Schmidt gefundenen Werte steht.

Wie man aus der obigen Zusammenfassung sehen kann, bestehen schwerwiegende Widersprüche zwischen den in Cambridge und in Wien gefundenen Ergebnissen. In den hiesigen Instituten ergab sich, daß die Zertrümmerbarkeit von Elementen eine allgemeinere Eigenschaft ist, als die Cambridger Forscher annehmen, welche außerdem die Zahl der Atomfragmente um vieles kleiner finden, als aus unseren Untersuchungen hervorgeht und die auch eine beträchtliche Anzahl von Elementen, deren Zertrümmerbarkeit hier sicher nachgewiesen wurde, mit negativem Ergebnis untersuchten. Da die Erfahrung gezeigt hat, daß Fortschritte auf diesem Forschungsgebiet nur mit einer verbesserten Versuchstechnik erreicht werden können, haben wir versucht, die Unstimmigkeiten in den Versuchs-

---

[1]) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 173, 1924.

[2]) G. Kirsch und H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 180, 1925.

[3]) „Atomzertrümmerung", S. 121. Einzelheiten über diese Untersuchung werden in kurzer Zeit veröffentlicht werden.

[4]) E. A. W. Schmidt, Mitt. Ra-Inst. Nr. 178, 1925.

[5]) G. Stetter, ZS. f. Phys. **34**, 158, 1925; Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **19**B, Nr. 10; Mitt. Ra-Inst. Nr. 181, 1926.

ergebnissen darauf zurückzuführen, daß wir noch Atomfragmente sehr kurzer Reichweite beobachten können, und zwar erstens mit Hilfe unserer retrograden Methode und zweitens durch Benutzung sehr lichtstarker Mikroskope, welche das Erfassen schwacher Szintillationen, die nach unserer Ansicht von den Cambridger Forschern übersehen werden, ermöglichen [1]).

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit hat J. Chadwick [2]) zu dieser Anschauung Stellung genommen. Ein speziell für Szintillationszählungen gebautes, sehr lichtstarkes Objektiv von hoher numerischer Apertur wurde mit dem früher in Cambridge benutzten verglichen und festgestellt, daß auch mit diesem keine größere Anzahl Szintillationen beobachtet werden kann. Das Ergebnis der Szintillationszählungen von H-Partikeln, die mit beiden Mikroskopen durchgeführt wurden, scheint dafür zu sprechen, daß ein Übersehen schwacher Szintillationen nicht vorliegen kann. Eine Wiederholung der Versuche mit Beryllium, Kohle und Sauerstoff bestätigte insofern die früheren Resultate, als bei Benutzung einer starken RaC-Strahlungsquelle unter 90^0 zur einfallenden Strahlung H-Partikeln, deren Reichweite 4 cm überschreitet, nicht beobachtet werden konnten. Andererseits ergab sich, daß noch α-Teilchen von beträchtlich kürzerer Reichweite als 4,9 cm zertrümmernd wirken; die untere Grenze der Reichweite für noch wirksame α-Teilchen wurde zu ungefähr 3 cm angegeben. Das Vorhandensein einer Minimalreichweite der emittierten Partikeln wird noch aufrechterhalten, aber wie aus den neueren Messungen hervorgeht, mit 10 bis 12 cm anstatt wie früher mit 13 bis 14 cm angesetzt [3]). Chadwick versucht nicht, die Widersprüche zwischen unseren Ergebnissen und seinen eigenen zu erklären, nimmt aber an, daß die Wiener Forscher, wenigstens in einigen Fällen, die Szintillationen reflektierter α-Partikeln für die von H-Partikeln aus zertrümmerten Atomen gehalten haben.

Obgleich im allgemeinen die Ergebnisse, die dreijährige Arbeit sowohl in Cambridge als auch in Wien gezeitigt hat, zu bestätigen scheinen, daß, wie wir auch schon früher annahmen [4]), die Zertrümmerbarkeit der Elemente eine allgemeinere Eigenschaft ist, als man im Jahre 1923 glaubte, so sind doch die Widersprüche in den Ergebnissen der beiden Forschungsstätten zu ernster Natur, als daß man sie durch gewöhnliche Versuchsfehler erklären könnte. Der Zweck vorliegender Arbeit ist es nun, die

---

[1]) Vgl. „Atomzertrümmerung", S. 117 und 228.
[2]) J. Chadwick, Phil. Mag. (7) **2**, 1056, 1926.
[3]) E. Rutherford und J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. **36**, 42, 1924.
[4]) Nature **112**, 394, 1923.

möglichen Ursachen der Widersprüche zu ermitteln und dadurch Klarheit in die ganze Frage der Atomzertrümmerung zu bringen, was in Anbetracht der Wichtigkeit dieses Forschungsgebietes sehr wünschenswert erscheint.

I.

Zählung schwacher Szintillationen. Die Szintillationen von H-Partikeln oder, wie wir kurz sagen können, die H-Szintillationen unterscheiden sich von den α-Szintillationen durch ihre geringere Größe und Helligkeit. Wie schon früher erwähnt, ist nach photometrischen Messungen, die im hiesigen Institut durchgeführt wurden, für schnelle Partikeln beider Art das Verhältnis der Flächenhelligkeit ihrer Szintillationen ungefähr 1 : 3. Der Unterschied an Größe und Helligkeit ermöglicht es, die beiden Arten von Partikeln zu unterscheiden. Die Helligkeit der von schnellen Teilchen hervorgebrachten Szintillationen ist nahezu unabhängig von der Reichweite der Partikeln bis zu einer Restreichweite von 2 cm, von wo an sich ein Abfall der Helligkeit bemerkbar macht, der zunächst allmählich einsetzt, um später rasch zuzunehmen [1]). Die Flächenhelligkeit der Szintillationen von α-Partikeln, deren Reichweite nur noch 0,3 cm beträgt, ist ungefähr gleich der schneller H-Teilchen. Ein ähnlicher Abfall an Helligkeit wurde auch bei H-Partikeln verminderter Reichweite festgestellt, doch wurden erst in letzter Zeit quantitative Messungen darüber durchgeführt, die später erwähnt werden sollen. Wie alle unsere vorläufigen Versuche zeigen, setzt bei H-Partikeln der Abfall der Helligkeit in größerer Entfernung vom Reichweitenende ein und die H-Szintillationen gehen schon früher als α-Szintillationen in ein Stadium über, in dem sie größtenteils unsichtbar werden.

Die Sichtbarkeit der Szintillationen und folglich auch die Sicherheit und Genauigkeit, mit der sie gezählt werden können, hängt außer von der Reichweite und Art der Partikeln, die sie erregen, auch noch von anderen Faktoren ab. Die Art des verwendeten Zinksulfids, seine Verteilung auf dem Schirm, sowie die Lichtstärke des Mikroskops sind ebenso wichtig, wie die Qualität der Augen des Beobachters, sein körperliches Befinden und seine Ermüdung, verursacht durch vorhergehende Zählungen oder starke Dosen durchdringender γ-Strahlung. Schließlich ist auch noch die Beleuchtung des Hintergrundes, auf welchem die Szintillationen erscheinen, von großem Einfluß auf die Ergebnisse der Zählung.

[1]) Neulich ausgeführte Versuche deuten darauf hin, daß diese Größe einigermaßen von der Art der verwendeten Schirmsubstanz abhängig ist.

Die Bedingungen, die im allgemeinen bei den Zertrümmerungsversuchen herrschen, sind in vieler Beziehung für genaue Zählungen nicht günstig. Vor allem ist das Verhältnis der Zahl der Atomfragmente zu der der zur Zertrümmerung erforderlichen α-Partikeln außerordentlich klein. Andererseits können verläßliche Zählungen kaum erhalten werden, wenn pro Minute nicht wenigstens 20 Szintillationen auf dem Schirm erscheinen. Um dieser Bedingung zu genügen, wäre man geneigt, die Versuchsanordnung so abzuändern, daß mehr Atomfragmente den Schirm treffen, und zwar entweder dadurch, daß man die Schirmfläche, d. h. das objektive Gesichtsfeld des Zählmikroskops vergrößert, oder indem man die Intensität der Strahlungsquelle erhöht und ihre Entfernung von bombardierter Substanz und Schirm vermindert. Die ersterwähnte Vergrößerung des objektiven Gesichtsfeldes kann nicht zu weit getrieben werden, da sonst entweder die Helligkeit der auftreffenden Szintillationen zu stark vermindert oder aber das subjektive Gesichtsfeld zu groß wird, um tatsächlich bei der Beobachtung vollkommen ausgenutzt werden zu können. Außerdem verursacht bei Verwendung starker Strahlungsquellen im Falle zu großer Annäherung des Präparates an den Schirm dessen durchdringende γ-Strahlung, durch Zwischenschalten absorbierender Substanzen nur teilweise abgeschwächt, eine diffuse Erhellung des Schirmes, so daß sich schwache Szintillationen nur sehr schlecht darauf abheben.

Wir haben gefunden, daß gerade diese letzterwähnte Schwierigkeit eines der größten Hindernisse für eine quantitative Untersuchung der Atomzertrümmerung bedeutet, solange nämlich mit der Szintillationsmethode gearbeitet wird und starke RaC- und ThC-Quellen verwendet werden. Wir haben es daher seit etwa zwei Jahren für richtig befunden, nur verhältnismäßig schwache Strahlungsquellen zu verwenden, und zwar etwa 5 bis 10 mg Ra-Äquivalent Anfangsintensität. Mit stärkeren Strahlungsquellen fanden wir es unmöglich, einigermaßen befriedigende Resultate zu erhalten, da durch sie ein Hintergrundsleuchten erregt wird, das schwache Szintillationen unsichtbar macht und selbst bei verhältnismäßig starken Szintillationen die Zählergebnisse beeinträchtigt. Bei Verwendung von RaC als Strahlungsquelle nimmt mit der Aktivität des Präparates, die nach dem bekannten Exponentialgesetz abfällt, auch das Hintergrundsleuchten ab, so daß die Helligkeit des Schirmes während des Versuches jede folgende halbe Stunde ungefähr auf die Hälfte abklingt. Dadurch werden die Beobachtungsbedingungen für die schwächsten Szintillationen im Verlauf der Zeit verbessert und schwache Szintillationen, die anfangs unsichtbar waren, heben sich gegen

den dunkleren Hintergrund ab, ungefähr wie Sterne, die an dem dunkler werdenden Abendhimmel auftauchen.

Ein ähnlicher Einfluß des Hintergrundsleuchtens wurde auch von den Cambridger Forschern beobachtet. In einer seiner ersten Arbeiten über H-Strahlen aus Wasserstoff gibt Rutherford an, daß die Sichtbarkeit der Szintillationen von der Helligkeit des Hintergrundes abhängt[1]). In Anbetracht der Abnahme dieser Helligkeit im Verlauf der Zeit empfiehlt er den Gebrauch kleiner elektrischer Lämpchen, durch die mittels veränderlichen Widerstandes der Schirm mit immer steigenden Lichtintensitäten bestrahlt werden kann, um die Abnahme seiner Helligkeit zu kompensieren[2]). In einer folgenden Arbeit werden ganz dünne Zinksulfidschirme empfohlen, um von der die durchdringenden γ-Strahlung erregte Leuchten zu vermindern[3]).

Seit E. A. W. Schmidt, einer unserer Mitarbeiter, vor zwei Jahren gezeigt hat, daß auch die verhältnismäßig langsamen α-Strahlen von Polonium ($R = 3{,}9$ cm) fähig sind, Atome zu zertrümmern[4]) — eine Tatsache, die damals von den Cambridger Forschern noch nicht anerkannt wurde —, haben wir öfters diese Substanz für unsere Versuche benutzt. Da sie frei von durchdringender Strahlung ist, bleibt bei ihrer Verwendung der Hintergrund während der ganzen Versuchszeit praktisch dunkel, so daß die Sichtbarkeitsbedingungen konstant und die denkbar besten sind. Versuche, bei welchen verschiedene andere Elemente mit α-Strahlen von Polonium bombardiert wurden, bestätigten die Ergebnisse früherer Untersuchungen und ergaben, auf dieselbe Geschwindigkeit bezogen, eine höhere Ausbeute an Atomfragmenten als bei Bestrahlung mit RaC.

Die allgemeine Gestalt der Absorptionskurven von H-Partikeln aus zertrümmerten Atomen ist deutlich konvex gegen die Absorptionsachse; die Zahl der Partikeln steigt um so schneller an, je stärker die Absorption vermindert wird. Diese Tatsache führte uns schon in einem frühen Stadium unserer Untersuchungen zu der Annahme, daß die Ausbeute an Atomfragmenten eines bestimmten Elementes und ebenso die Zahl der Elemente, die solche Atomfragmente emittieren, steigen müsse, je weiter

---

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 541, 1919.

[2]) Aus demselben Grunde fanden wir es geeignet, die Öffnung des Okulars, die das Gesichtsfeld begrenzt, mit einem schwach leuchtenden Ringe zu umgeben. Durch diese Vorkehrung kann der Beobachter auch bei vollkommen dunklem Hintergrund sein Auge leicht zentrisch erhalten.

[3]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 810, 1921.

[4]) E. A. W. Schmidt, Mitt. Ra-Inst. Nr. 178, 1925.

man die Minimalabsorption, bei welcher noch verläßliche Zählungen vorgenommen werden können, herabsetzen, oder, mit anderen Worten, je näher man an das explodierende Atom herankommen kann. Tatsächlich sind die Fortschritte, die sowohl hier als auch in Cambridge erzielt wurden, zu einem großen Teil den verbesserten Versuchsmethoden zuzuschreiben, mit denen es möglich wurde, ohne Störung durch primäre α-Strahlung, Atomfragmente kurzer Reichweite zu beobachten. Wir wollen hier die 90°-Methode erwähnen, mit der an beiden Stellen gearbeitet wurde, sowie die retrograde Methode, bei der dieser Vorteil noch weiter ausgenutzt wird, die aber vorläufig nur in Wien für Zertrümmerungsversuche verwendet wird. Einige Einzelheiten hinsichtlich der letzteren Methode, mit der wir unsere meisten Resultate (die von Chadwick vom Standpunkt der 90°-Methode, mit der er selbst arbeitet, kritisiert werden) gefunden haben, werden später näher ausgeführt. Zunächst müssen wir aber einige Verbesserungen unseres Zählmikroskops beschreiben, die uns erst ermöglichten, die modifizierte Beobachtungsmethode auszunutzen, da sie unsere Zähler instand setzten, die schwachen Szintillationen der langsamen Atomfragmente, die unter den neuen Versuchsbedingungen unseren Schirm trafen, erfassen und zählen zu können.

II.

Das Zählmikroskop. Unser erstes Mikroskop, hier Watson I genannt, war nach dem Muster des früher von Rutherford und Chadwick[1]) verwendeten gebaut, insofern als sein Objektiv ebenfalls ein Watson-Holoscopic von $f = 16$ mm und $n\,a = 0{,}45$ war. Mit einem Weitfeld-Okular von Zeiss betrug der Flächeninhalt, der im Mikroskop erscheint, etwa 20 mm², und da die lineare Vergrößerung 45fach gewählt war, ist das subjektive Gesichtsfeld über 400 cm². Wir fanden bald, daß dieses subjektive Gesichtsfeld zu groß war, um tatsächlich voll ausgenutzt zu werden, und die Szintillationen zu lichtschwach waren, um sicher gezählt werden zu können. Für unser zweites Mikroskop, Watson II, benutzten wir daher ein Objektiv von größerer numerischer Apertur, nämlich ein Watson-Holoscopic von $f = 12$ mm und $n\,a = 0{,}70$. Kombiniert mit einem Holos-Okular 5mal erhält man ein objektives Gesichtsfeld zwischen 8 und 12 mm². Gewöhnlich verwendeten wir es mit einem objektiven Gesichtsfeld von 10 mm² und einer linearen Vergrößerung von 47, so daß das subjektive Gesichtsfeld, das nur etwa

[1]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 810, 1921.

220 cm² betrug, leicht überblickt werden konnte. Die Szintillationen erscheinen bei dieser Kombination tatsächlich außerordentlich hell, und die von vollkräftigen H-Partikeln erregten Szintillationen sahen nicht viel schwächer aus als α-Szintillationen im ersten Mikroskop. Andererseits ist eine gewisse Übung der Zähler erforderlich, um die Vorteile dieser Kombination, mit der die meisten entscheidenden Zählungen durchgeführt wurden, wirklich voll auszunutzen.

Später haben wir eine Kombination noch höherer Leistungsfähigkeit verwendet, die von Watson für unsere Zwecke eigens konstruiert wurde. Die numerische Apertur des Objektivs ist 0,80 ohne Immersion, die Vergrößerung 70fach und das objektive Gesichtsfeld entsprechend auf 3,2 mm² beschränkt, so daß das subjektive Gesichtsfeld 150 cm² beträgt. Obgleich diese Kombination noch hellere Szintillationen als selbst Watson II ergibt, so haben wir doch aus praktischen Erwägungen, nämlich wegen der Größe des Mikroskops und der Schwierigkeit, die richtige Augenstellung dauernd beizubehalten, Watson II für unsere gewöhnlichen Untersuchungen vorgezogen.

Wenn wir auch gegenwärtig die anderen Mikroskope, die wir ausprobiert haben, nicht erwähnen, so zeigen doch die angeführten Beispiele, daß wir die optischen Hilfsmittel konsequent so abgeändert haben, bis es uns, allerdings auf Kosten eines verkleinerten objektiven Gesichtsfeldes, gelang, auch sehr schwache Szintillationen sichtbar zu machen; gleichzeitig haben wir uns bemüht, das subjektive Gesichtsfeld nur so groß zu machen, daß es bei der Beobachtung vollständig überblickt werden kann. Unseren Erwartungen entsprechend fanden wir, daß die Verringerung an Szintillationen, die dadurch bedingt ist, daß weniger Atomfragmente die unter Beobachtung stehende kleinere Schirmfläche treffen können, durch das Anwachsen an Zahl der bei niedrigen Absorptionen auftretenden sehr langsamen Partikeln, die erst in diesem Mikroskop sichtbar werden, mehr als ausgeglichen wird.

Die Cambridger Physiker andererseits haben ihr Zählmikroskop in entgegengesetzter Richtung entwickelt, da sie zweifellos davon überzeugt waren, daß die Zahl der Atomfragmente auch dann noch überaus spärlich bleibt, wenn die Absorption, die sie zu durchsetzen haben, verringert wird, und haben sich deshalb bemüht, möglichst viele H-Partikeln auf ihrem Beobachtungsschirm abzufangen. Dieses Ziel erreichten sie, indem sie mit demselben Objektiv ($f = 16$ mm und $n\,a = 0{,}45$) ein noch größeres Gesichtsfeld mit Hilfe eines speziell dafür konstruierten Okulars beobachteten. In der folgenden Tabelle sind zum Vergleich die ver-

schiedenen Typen von Mikroskopen, die in den letzten Jahren in Cambridge und hier in Verwendung standen, angeführt.

Tabelle 1.

Zählmikroskope:					
In Cambridge verwendet			In Wien verwendet		
Jahr	$n\,a$	obj. Gesichtsfeld	Jahr	$n\,a$	obj. Gesichtsfeld
1921	0,45	8 mm²	1923	0,45	20 mm²
1922	0,45	25 „	1924	0,70	10 „
1924	0.45	50 „	1925	0,80	3,2 „

Durch einen Vergleich dieser Angaben kamen wir zu der Annahme, daß eine Erklärungsmöglichkeit für einige Widersprüche in den Wiener und Cambridger Ergebnissen darin zu suchen ist, daß die größere Lichtstärke unserer Mikroskope, sowie die schwächere Präparatintensität, durch die wir ein zu helles Hintergrundsleuchten vermeiden, uns befähigt, die Szintillationen schwacher H-Partikeln zu zählen, die bei den Cambridger Untersuchungen übersehen werden konnten. In dieser Annahme wurden wir nicht nur durch unsere eigenen Versuche, sondern auch durch frühere Beobachtungen aus dem Cavendish-Laboratorium bestärkt, wo mit Maßnahmen, die ebenfalls zu einer Erhöhung der Lichtstärke des Mikroskops führten, Resultate erhalten wurden, die den früheren mit lichtschwächeren optischen Hilfsmitteln gefundenen direkt widersprachen. Als Beispiel hierfür können wir die Zertrümmerung von Aluminium anführen. In seiner berühmten ersten Arbeit[1]) über die Zertrümmerung von Stickstoff hat Rutherford in den Weg der zertrümmernden α-Strahlen des RaC-Präparates dünne Aluminiumfolien gebracht, um ihre Geschwindigkeit vor dem Auftreffen auf Stickstoff oder Luft, deren Atomfragmente untersucht werden sollten, zu vermindern. Bei späteren Versuchen desselben Verfassers, die in seiner Bakerian Lecture[2]) von 1920 beschrieben werden, wurden dünne Aluminiumfolien als nichtaktive Träger für feste Stickstoffverbindungen, deren durch α-Strahlen abgespaltene H-Partikeln beobachtet werden sollten, benutzt, so daß bei manchen Versuchen die Primärstrahlung die Aluminiumfolie durchsetzen mußte, bevor sie die Substanz erreichte. Durch Kontrollversuche hatte sich Rutherford überzeugt, daß Aluminium selbst, wenn es vorher zur Befreiung von Feuchtigkeit und okkludierten Gasen im Vakuum erhitzt wird, beim α-Bombardement keine

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **36**, 583, 1919.
[2]) E. Rutherford, Bakerian Lecture, Proc. Roy. Soc. London (A) **97**, 386, 1920.

bemerkbare Zahl von H-Partikeln abgibt[1]). Andererseits wird in einer späteren Arbeit, die zusammen mit Chadwick veröffentlicht wurde, und zwar die erste, in welcher das Watson-Zählmikroskop mit der großen numerischen Apertur beschrieben wird, als Tatsache hingestellt, daß zertrümmerte Aluminiumatome H-Partikeln in größerer Anzahl und größerer Reichweite emittieren als selbst Stickstoffatome[2]).

Vergleichende Prüfung verschiedener Mikroskope. Wir hielten es für überaus wichtig, durch eine kritische Untersuchung der bei unseren Versuchen verwendeten Mikroskope zu entscheiden, ob unsere obige Erklärung richtig ist. Gelegenheit hierfür bot sich uns im Frühling 1926 durch den Besuch eines jungen amerikanischen Physikers, Dr. L. R. Hasche[3]), der auf unsere Veranlassung hin verschiedene Mikroskope auf ihre Verwendbarkeit zur Zählung schwacher Szintillationen prüfte. Da er über sehr gute Augen verfügte und keine oder nur wenig Erfahrung auf dem Gebiete der Szintillationszählungen besaß, so daß er hinsichtlich des Ausgangs der Prüfung vollkommen unvoreingenommen sein mußte, schien er zur Ausführung dieser Prüfung besonders geeignet.

Die charakteristischen Eigenschaften der von Hasche untersuchten Mikroskope sind aus Tabelle 2 unter Nr. 1 bis 5 zu ersehen. Die mit Watson I bis III bezeichneten Mikroskope sind schon beschrieben. Nr. 4 ist eine Spezialkonstruktion, die für uns von Zeiss ausgeführt wurde und die, da die Bildschärfe im ganzen Gesichtsfeld überaus befriedigend ist, außerordentlich scharfe Szintillationen und damit gute Sichtbarkeitsverhältnisse gibt, obgleich die numerische Apertur des Objektivs nicht besonders hoch ist. Das Mikroskop Nr. 5 war so zusammengestellt, daß man dasselbe große Gesichtsfeld erhielt, wie mit dem Mikroskop von Rutherford und Chadwick, das als Nr. 6 in Tabelle 2 angeführt wird. Die Vergrößerung ihres Mikroskops war uns damals noch nicht bekannt und hat sich seither als größer erwiesen, als bei unserer Nachahmung Nr. 5, so daß die Resultate nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

Der Zweck der Untersuchung war, erstens die verschiedenen Mikroskope unter genau reproduzierbaren Bedingungen auf ihre Brauchbarkeit zur Zählung von H-Szintillationen zu untersuchen und zweitens zu ermitteln, inwieweit die Resultate durch Verkürzung der Reichweite und durch Erregung eines Hintergrundsleuchtens beeinträchtigt werden. Hasche hat als Quelle für die H-Partikeln ein Präparat benutzt, das

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 583, 1919.
[2]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 812, 1921.
[3]) Wegen Einzelheiten vgl. Hasches Arbeit in Mitt. Ra-Inst. Nr. 189, 1926.

Tabelle 2.

Nr.	Bezeichnung	f mm	na	Vergrößerung	Objekt. Feld mm²	Subjekt. Feld cm²	D mm	GL
1	Watson I . . .	16	0,45	45 mal	21	430	5,0	0,20
2	„ II . . .	12	0,70	47 „	9	200	7,5	0,49
3	„ III . . .	16	0,80	70 „	3,2	155	5,7	0,64
4	Zeiss	20	0,65	90 „	2,3	180	3,6	0,42
5	Watson-Reichert	16	0,45	18 „	44	154	(12,5)	(0,20)
6	Rutherford-Chadwick . .	16	0,45	35 „	50	610	7,5 6,5	0,07 0,20
7	Hilger	—	1,06	32 „	105	820	(16,5)	(1,12)
							7,5	0,23

frei von durchdringender Strahlung war, hergestellt nach einer Methode, die hier im Institut seit mehreren Jahren angewendet wird. Über einem starken Poloniumpräparat, das auf einem kleinen Metallstück konzentriert und mit einer 40 μ starken Schicht festen Paraffins bedeckt war, wurde ein Glimmerblättchen von 4 cm Luftäquivalent angebracht, um alle α-Partikeln der Quelle, die eventuell durch Poren des Paraffins hindurchdringen könnten, abzubremsen. Das Poloniumpräparat war in diesem Falle ganz besonders stark — fast 10000 stat. Einh. Anfangsaktivität; es stammte aus dem Pariser Radiuminstitut, war von Mlle Irène Curie nach einer von ihr selbst ausgearbeiteten Methode hergestellt und wurde uns freundlichst von Mme Curie für unsere Atomzertrümmerungsversuche zur Verfügung gestellt. Dank des starken Präparats gab diese Quelle eine große Zahl von H-Partikeln von 0 bis 8 cm Reichweite, wenn der Deckglimmer über dem Paraffin belassen wurde; auch bei Verwendung höherer Absorptionen trat noch eine kleine Anzahl H-Partikeln größerer Reichweite auf. Bei dieser Art Strahlungsquellen heben sich die H-Szintillationen gegen den fast pechschwarzen Hintergrund sehr deutlich ab, so daß man nahezu ideale Sichtbarkeitsbedingungen hat. Hasche hat nun mit den verschiedenen Mikroskopen Nr. 1 bis 5 der Tabelle 2 und ein und demselben Schirm die auftretenden Szintillationen gezählt und die jeweiligen Mittelwerte auf die Flächeneinheit des Schirmes entsprechend der Größe des objektiven Gesichtsfeldes, das die einzelnen Kombinationen ergaben, bezogen. Es wurde gezählt mit und ohne Hintergrundsleuchten, hervorgerufen durch die γ-Strahlung eines Radiumstandards von 30 mg, der in 3,5 cm oder 2 cm Abstand vom Schirm angebracht war und dessen β-Strahlen durch absorbierende Substanzen zurückgehalten wurden. Ferner wurden mit derselben H-Strahlenquelle Versuche vorgenommen, bei denen der Hauptanteil der Partikeln durch

Glimmerblättchen bekannten Bremsvermögens auf Reichweiten zwischen einigen Zentimetern und einigen Millimetern abgebremst war.

Die Versuchsergebnisse Hasches können folgendermaßen zusammengefaßt werden: Unter allen fünf untersuchten Mikroskopen gaben die beiden mit der stärksten Vergrößerung, Nr. 3 und 4 der Tabelle, die höchste Zahl sichtbarer Szintillationen, bezogen auf die Flächeneinheit des Schirmes. Mit Mikroskop Nr. 2 bekommt man bei einiger Übung ebenso große Szintillationszahlen, wie mit den beiden früher erwähnten. Da das Hintergrundsleuchten bei diesem Mikroskop nicht sehr störend wirkt und dieses überdies leicht zu handhaben ist, kam auch Hasche zu der mit unserer übereinstimmenden Ansicht, daß dieses Mikroskop im allgemeinen am verwendbarsten ist. Mit Nr. 1 und 5 wurden weniger befriedigende Resultate erhalten. Hasche bezeichnet die beiden Mikroskope als ungeeignet für eine verläßliche Zählung schwacher Szintillationen. Bei Nr. 5 wird als Ursache dafür die schwache Vergrößerung angenommen, während bei Nr. 1 das subjektive Gesichtsfeld zu groß ist, um vollkommen überblickt werden zu können.

Schließlich wurden noch mit Nr. 2 und 5 Vergleichszählungen von H-Partikeln nahe dem Ende ihrer Reichweite durchgeführt, wobei der Unterschied in der Leistungsfähigkeit der beiden Mikroskope noch ausgeprägter war als mit schnellen H-Partikeln. Auch die Verminderung an Zahl sichtbarer Szintillationen bei künstlich hervorgerufenem Hintergrundsleuchten tritt deutlicher hervor und betrug mit Watson II 20 Proz. und mit der Watson-Reichert-Nachahmung sogar 40 Proz. Die Gesamtzahl der im letzten Falle übersehenen Szintillationen beträgt, verglichen mit der mit Watson II ohne Hintergrundsleuchten beobachteten Zahl, nicht weniger als 95 Proz.

Nun liegt die Vergrößerung des kürzlich von Rutherford und Chadwick benutzten Mikroskops (Nr. 6 unserer Tabelle 2) zwischen der der Mikroskope Nr. 1 und 5. Die numerische Apertur und die Brennweite sind in allen drei Fällen gleich, während das subjektive Gesichtsfeld bei Nr. 6 bei weitem am größten ist. Man kann daher erwarten, daß das Mikroskop von Rutherford und Chadwick für eine Zählung schwacher Szintillationen wohl wegen seiner starken Vergrößerung besser, aber hinsichtlich seines zu großen subjektiven Gesichtsfeldes schlechter geeignet ist als Nr. 5, während es, verglichen mit Nr. 1, in beiden Beziehungen schlechtere Qualitäten aufweist. Aus den Ergebnissen Hasches gewinnt man die Überzeugung, daß das Rutherford-Chadwicksche Mikroskop zur Zählung schwacher Szintillationen

wenig geeignet ist. Besonders bei starkem Hintergrundsleuchten ist damit ein Übersehen schwacher Szintillationen kaum zu vermeiden.

In seiner letzten Arbeit beschreibt Chadwick ein neues Mikroskop, das von Hilger speziell für Szintillationszählungen konstruiert wurde. Die Frontfläche des Objektivs ist gewölbt und trägt das Zinksulfid, so daß sie gleichzeitig als Szintillationsschirm dient. Die numerische Apertur wird zu 1,06 angegeben. Das objektive Gesichtsfeld ist zu 105 mm^2 bestimmt; die Projektion dieser Fläche auf eine Ebene senkrecht zur optischen Achse beträgt 80 mm^2. Es erscheinen nur diejenigen Szintillationen, die in der Nähe des Zentrums auftreffen, als scharfe Punkte, während sie an anderen Stellen des Schirmes als dünne astigmatische Linien abgebildet werden. Chadwick gibt nun an, daß man mit diesem Mikroskop leichter als mit dem früher verwendeten schwache Szintillationen zählen kann, daß aber kein merkbarer Anstieg in der Gesamtzahl der Szintillationen zu beobachten ist.

Eine genaue Prüfung der Eigenschaften des neuen Hilgermikroskops, soweit sie aus den angegebenen Daten, die in unserer Tabelle 2 unter Nr. 7 aufgenommen wurden, beurteilt werden können, scheint uns zu beweisen, daß bei seiner Konstruktion, so bemerkenswert sie auch in mancher Beziehung ist, in der Vergrößerung des objektiven Gesichtsfeldes und der numerischen Apertur zu weit gegangen wurde. Da die Vergrößerung nach einer empirischen Regel, die Chadwick in seiner Arbeit erwähnt, größer als 30fach sein muß — tatsächlich war sie 32fach —, kann die ausnehmend große Fläche des Schirmes nur auf Kosten des Anwachsens des subjektiven Gesichtsfeldes der Beobachtung wirklich zugänglich gemacht werden. Das subjektive Gesichtsfeld erreicht 820 cm^2 [1]), d. h. eine Kreisfläche von 32 cm Durchmesser, beobachtet aus dem gewöhnlichen Sehabstand von 25 cm, muß dauernd mit konzentrierter Aufmerksamkeit während einer Zählperiode auf schwache Szintillationen hin beobachtet werden. Nun ist dieses subjektive Gesichtsfeld praktisch zweimal so groß als das des Mikroskops Nr. 1 unserer Tabelle 2, das nach Hasches Angabe und nach den Erfahrungen unserer Zähler für genaue Zählversuche bereits zu groß ist. Bei Beurteilung dieser Tatsache gelangt man zu dem Schlusse, daß bei einem so großen subjektiven

[1]) Dieses subjektive Gesichtsfeld wird durch Multiplikation der Projektion des objektiven Gesichtsfelds 80 mm^2 mit dem Quadrat der linearen Vergrößerung gefunden. Falls aber die angegebene Vergrößerung auf die ganze gekrümmte Fläche des objektiven Gesichtsfeldes 105 mm^2 zu beziehen ist, wird das subjektive Gesichtsfeld noch größer, nämlich 1070 cm^2.

Gesichtsfeld ein beträchtlicher Teil schwacher Szintillationen übersehen werden muß, besonders wenn gegen einen hellen Hintergrund, wie dies bei Chadwicks Versuchen der Fall gewesen zu sein scheint, gezählt wird.

Der Eindruck, daß der Konstrukteur des neuen Mikroskops die Grenzen, die durch rein physiologische Faktoren gesetzt sind, überschritten hat, wird bei Betrachtung einer anderen wichtigen Eigenschaft der Kombination, nämlich der Weite des aus dem Okular austretenden Strahlenbündels noch weiter verstärkt. Damit die gesamte Lichtstärke eines Mikroskops ausgenutzt wird, ist es notwendig, daß das ganze austretende Strahlenbündel in das Auge des Beobachters gelangt und aus diesem Grunde darf sein Durchmesser den der Pupille des Auges nicht überschreiten. Wenn andererseits diese Bedingung nicht erfüllt ist, wird nur der Bruchteil, der tatsächlich in das Auge eintritt, ausgenutzt und die Helligkeit des Bildes im gleichen Verhältnis vermindert.

Nun hat die Pupille des menschlichen Auges bis zu einem bestimmten Alter einen Durchmesser von 3 bis 4 mm. Nach einer vollkommenen Dunkeladaption, die immer einer Szintillationszählung vorausgehen muß, wird der Durchmesser etwa zweimal so groß. Nach Untersuchungen von Physiologen ist der Pupillendurchmesser eines vollkommen an die Dunkelheit adaptierten Auges etwa 7,5 mm [1]).

Eine praktische Folgerung dieser Tatsache ist, daß man bei Konstruktion eines lichtstarken Mikroskops, das man bis zur äußersten Grenze ausnutzen will, den Durchmesser des austretenden Strahlenbündels nicht größer als $D = 7{,}5$ mm wählen darf und daß auch mit diesem Werte die Vorteile des Mikroskops nur von geübten Zählern, die während der ganzen Dauer einer Zählperiode die Pupille des Auges gleich weit geöffnet halten können, ausgenutzt wird. Wie man aus Tabelle 2 ersieht, in deren vorletzter Kolonne für die verschiedenen Mikroskope die Werte von D nach der Gleichung

$$D = \frac{na \,.\, 2 \,.\, 250\,\text{mm}}{V}$$

eingetragen sind, wobei na die numerische Apertur des Systems, V die lineare Vergrößerung der Kombination und 250 mm die gewöhnliche Sehdistanz ist, wäre diese Bedingung bei allen unseren Arbeitsmikroskopen erfüllt; das Mikroskop Watson II hat gerade den höchsten erlaubten Grenzwert.

---

[1]) Vergleiche L. L. Holladay, Journ. Opt. Soc. Amer. and Rev. Science Inst. 12, Nr. 4, p. 271, April 1926.

Es ist von Interesse, zu bemerken, daß die Cambridger Forscher experimentell zu dem gleichen Ergebnis gekommen sind, was in Chadwicks Arbeit auf S. 1095 folgendermaßen ausgedrückt wird: „Die Vergrößerung des Systems darf nicht kleiner als 30fach gewählt werden, da die Erfahrung zeigt, daß bei schwächerer Vergrößerung die Zähler einen ziemlich großen Bruchteil der Szintillationen übersehen." Nimmt man in obiger Gleichung $n\,a = 0{,}45$ an, welches die numerische Apertur des mehrere Jahre hindurch in Cambridge zu Szintillationszählungen verwendeten Mikroskops ist, und wählt $V = 30$, den Wert, den, wie dortselbst empirisch gefunden wurde, die Vergrößerung mindestens haben muß, um brauchbare Zählungen zu liefern, so findet man für den Durchmesser des aus dem Okular austretenden Strahlenbündels den Wert $D = 7{,}5$ mm, der ebenso gut mit den physiologischen wie mit unseren Ergebnissen übereinstimmt. Man muß daher annehmen, was auch Chadwicks empirische Regel besagt, daß die Cambridger Zähler zu kleine Werte gefunden haben, wenn die Bedingungen, die durch die Physiologie des Auges auferlegt sind, nicht erfüllt werden.

Betrachtet man das neue Hilgermikroskop, so findet man aus den angegebenen Daten, daß der Durchmesser des das Okular verlassenden Strahlenbündels größer als 16,5 mm ist, ein Durchmesser, den die Pupille des menschlichen Auges nie erreichen kann. Bei Beurteilung der Erfahrungstatsachen, die unabhängig hier und in Cambridge gefunden wurden, ist man zu der Annahme gezwungen, daß die große Lichtstärke des Hilgermikroskops nur zu $^1/_5$ des angegebenen Wertes ausgenutzt wird. Dieser Bruchteil ist durch das Verhältnis zwischen der die Pupille des Zählers treffenden Lichtmenge zur gesamten Lichtmenge, die das Okular verläßt, oder durch $(7{,}5 : 16{,}5)^2 = 21$ Proz. gegeben.

In der letzten Kolonne der Tabelle 2 ist in willkürlichen Einheiten die berechnete Gesamtlichtmenge einer Szintillation bei Beobachtung in den verschiedenen Mikroskopen eingetragen, die, soweit die physiologischen Bedingungen erfüllt sind, dem Quadrat der numerischen Apertur der Objektive proportional ist. Für das neue Hilgermikroskop Nr. 7 der Tabelle 2 sind zwei Werte angegeben, von denen der untere, in Klammern, den theoretischen Wert für übermenschliche Dimensionen des beobachtenden Auges, der obere, gewonnen durch Multiplikation mit dem oben angegebenen Faktor, das wahrscheinliche Arbeitsmaximum bedeutet.

Wie man also sieht, ist die effektive Lichtstärke des neuen Hilgermikroskops nicht viel höher als bei dem früher von Rutherford und

Chadwick benutzten Mikroskop, bei welchem die oben erwähnten Bedingungen befriedigend erfüllt waren. Die von Chadwick erwähnte Tatsache, daß bei Zählungen schwacher Szintillationen mit beiden Mikroskopen praktisch gleiche Resultate erhalten wurden, ist daher nicht weiter verwunderlich, besonders wenn man bedenkt, daß der Vorteil, den die geringe Erhöhung der Lichtstärke des neuen Mikroskops bietet, wohl durch die vermehrte Schwierigkeit, die das Überwachen des größeren subjektiven Gesichtsfeldes bedeutet, mehr als aufgehoben wird [1]). Sicherlich aber kann das nicht als ein Beweis dafür gelten, daß es nicht möglich ist, mit beiden Mikroskopen ungefähr gleich viel schwache Szintillationen zu übersehen.

Ferner können wir die schlechten Resultate Hasches mit dem kopierten Mikroskop Nr. 5 aus derselben Ursache, die auch die Lichtstärke des Hilgermikroskops beeinträchtigt, erklären, nämlich, daß auch hier, wenn auch in geringerem Grade, die durch physiologische Bedingungen gesetzte Grenze überschritten wird. Da die gesamte Lichtstärke bei Watson II, das gewöhnlich für unsere Zertrümmerungsversuche benutzt wurde, mehr als zweimal so groß wie bei dem Mikroskop von Rutherford und Chadwick und außerdem sein subjektives Gesichtsfeld kleiner ist, so steht seine Überlegenheit für Zählungen schwacher Szintillationen außer Frage.

Wie man aus diesen Überlegungen sehen kann, führt ein Anwachsen der numerischen Apertur des Objektivs nur dann zu einer Vermehrung der Lichtstärke der Kombination, wenn gleichzeitig Sorge getragen wird, daß die lineare Vergrößerung der Kombination entsprechend wächst; das kann jedoch nur durch gleichzeitige Reduktion des subjektiven Gesichtsfeldes erreicht werden, wie dies bei unseren Mikroskopen folgerichtig geschehen ist.

---

[1]) Es ist nur billig zuzugeben, daß die neue Hilgerkombination insofern einen gewissen Vorteil für die Szintillationszählungen bedeutet, als es verhältnismäßig leicht sein muß, das Auge bei Beobachtung zentrisch zu halten, da das Auge auch dann noch ungefähr die gleiche Lichtmenge trifft, wenn es sich ein oder sogar mehrere Millimeter von der optischen Achse entfernt. Dieser Vorteil, der natürlich nur auf Kosten eines Verlustes der früher erwähnten Gesamtlichtmenge erreicht wird, erklärt, warum die Zähler Chadwicks die Beobachtung schwacher Szintillationen in diesem Mikroskop leichter finden und warum auch verhältnismäßig unerfahrene Zähler befriedigende Resultate erhalten.

III.

Prüfung der Zähler mit H-Szintillationen. In einem folgenden Abschnitt seiner Arbeit beschreibt Chadwick einige Versuche, die er sowohl mit dem neuen Hilgermikroskop als auch mit dem früher für Szintillationszählungen verwendeten Mikroskop durchgeführt hat. Zunächst wird eine von Geiger und Werner[1]) beschriebene Methode zur Prüfung der Fähigkeit der Zähler verwendet, bei welcher die Szintillationen auf ein und demselben Schirm durch zwei Mikroskope von zwei verschiedenen Zählern beobachtet und auf dem gleichen Band der Trommel eines Registrierapparats verzeichnet werden. Nimmt man an, daß N die Zahl der Szintillationen ist, die in einer bestimmten Zeit auf dem Schirm erscheinen und nennt λ_1 und λ_2 den „Wirkungsfaktor" der beiden Beobachter, so ist die Gesamtzahl der von jedem von ihnen registrierten Szintillationen $N_1 = \lambda_1 N$ und $N_2 = \lambda_2 N$, während die Zahl der von beiden gleichzeitig gezählten Szintillationen $C = \lambda_1 \lambda_2 N$ sein müßte. Aus diesen drei Gleichungen können die beiden Wirkungsfaktoren und die Gesamtzahl der Szintillationen berechnet werden. Zunächst wendet Chadwick, wie Geiger und Werner, diese Methode nur für schnelle α-Teilchen an und findet für seine Zähler Wirkungsfaktoren von mehr als 90 Proz.; hierauf überträgt er dieselbe Methode auf H-Szintillationen von mit α-Partikeln einer Radonkapillare bestrahltem Paraffin und findet, daß für seine erprobten Zähler der Wirkungsfaktor nicht viel weniger als bei α-Zählungen, nämlich 80 bis 90 Proz. beträgt, während beinahe ungeübte Zähler bis 60 Proz. der H-Szintillationen sehen. Aus diesen Ergebnissen könnte man leicht, wie es auch Chadwick getan hat, den Schluß ziehen, daß Beobachter, die im Zählen von H-Szintillationen geübt sind, mit demselben Mikroskop und unter den gleichen Bedingungen, die, wie Chadwick selbst angibt, schlechter als bei den gewöhnlichen Zertrümmerungsversuchen waren, nur einen kleinen Bruchteil aller den Schirm tatsächlich treffenden Teilchen übersehen können.

Nun ist aber die Methode von Geiger und Werner, wie die Verfasser ausdrücklich betonen[2]), nur auf kräftige Szintillationen von konstanter Helligkeit, die von beiden Beobachtern leicht gesehen werden können, anwendbar. Bei H-Szintillationen, die so erregt wurden, wie es Chadwick beschreibt, ist diese Bedingung aber keineswegs erfüllt, denn die H-Partikeln waren notwendigerweise von heterogener Geschwindigkeit,

[1]) H. Geiger und A. Werner, ZS. f. Phys. **21**, 187, 1924.
[2]) l. c., S. 196.

da ihre Reichweite von einem Maximalwert, der zu 7 cm angegeben wird, bis zu 0 cm variierte. Folglich mußte auch die Helligkeit der Szintillationen verschieden sein und von einem Maximalwert, der der schnellsten Partikel entspricht, bis zu kaum sichtbaren oder sogar solchen, die unter der Sichtbarkeitsschwelle liegen, abnehmen; dabei mußten aber, wie man aus den Versuchsbedingungen erkennen kann, gerade die schwachen Szintillationen in relativ größerer Anzahl vorhanden sein. Hätte man die Möglichkeit, die beschriebene Prüfung so durchzuführen, daß man die heterogenen Szintillationen in verschiedene Helligkeitsklassen teilt und den Wirkungsfaktor für jede Klasse gesondert ermittelt, so würde sich zweifellos ergeben, daß dieser Koeffizient mit der Helligkeit von einem den schnellsten Partikeln entsprechenden Maximalwert bis nahe auf 0 für die langsamsten Partikeln abnimmt, welche fast unsichtbare Szintillationen ergeben. Überdies muß man nach allen unseren Erfahrungen erwarten, daß die partiellen Wirkungskoeffizienten für verschiedene Zähler in verschiedenem Grade gegen Null konvergieren. Andererseits aber müssen die von beiden Zählern gesehenen Szintillationen überwiegend zur hellsten Gruppe gehören, so daß es unmöglich erscheint, aus ähnlichen Beobachtungen die Wirkungskoeffizienten oder gar die Gesamtzahl der tatsächlich vorhandenen Szintillationen zu berechnen. Es könnten z. B. theoretisch viel mehr Szintillationen, deren Hauptmenge für beide Zähler unsichtbar war, vorhanden gewesen sein, als N, der aus den drei Gleichungen von Geiger und Werner berechneten Zahl, entspricht.

Zweitens wird eine Serie von Versuchen beschrieben, bei welchen H-Partikeln, die nach Berechnung aus der Stoßgleichung nahe ihrem Reichweitenende waren, beobachtet wurden. In diesem Falle ließ man α-Teilchen einer Ra C-Quelle, d. h. homogener Geschwindigkeit, auf Blättchen aus festem Paraffin auffallen und beobachtete die H-Partikeln, die unter einem Winkel von 45° zur Richtung der einfallenden Strahlung nach Durchsetzen von Glimmerblättchen bekannten Bremsvermögens auf einen Schirm auffielen. Entsprechend den Versuchsbedingungen waren die zur Beobachtung gelangenden H-Partikeln von heterogener Geschwindigkeit. Die Maximalreichweite der Mehrzahl der Partikeln war um 3 cm kleiner als die der am weitesten reichenden. Außerdem mußten noch Partikeln viel kleinerer Geschwindigkeit vorhanden sein. Chadwick gibt nun an, daß bei einer Glimmerabsorption, die so gewählt war, daß die meisten H-Partikeln Reichweiten kleiner als 1,2 cm hatten, die Zahl der Szintillationen noch „verhältnismäßig" groß war und daß bei einer Glimmerabsorption, welche die allerschnellsten H-Partikeln auf diesen

Reichweitenwert abbremste, noch „einige" Szintillationen beobachtet wurden. Ähnliche Versuche, mit Wasserstoffgas als H-Strahlenquelle durchgeführt, bestätigten anscheinend die Anschauung, daß H-Szintillationen von einer Restreichweite kleiner als 1 cm sicher gezählt werden können. Auf den ersten Anblick scheinen diese Versuche zu beweisen, daß von den Cambridger Forschern keine merkbare Anzahl von Szintillationen, nicht einmal solche von H-Partikeln nahe am Ende der Reichweite übersehen wurden. Dieser Beweis wäre tatsächlich zwingend, wenn alle Szintillationen, die von einem Bündel von Strahlen homogener Geschwindigkeit erregt werden, bis zu einem bestimmten sehr kleinen Grenzwert der restlichen Reichweite sichtbar blieben und dann alle zu gleicher Zeit unsichtbar werden. Tatsächlich ist dies aber keineswegs der Fall; sobald die Helligkeit einer Gruppe von Szintillationen herabgesetzt wird, und zwar entweder durch Verminderung der Geschwindigkeit der die Szintillationen erregenden Partikeln oder durch Zwischenschalten lichtabsorbierender Gläser im Mikroskop, wächst die Zahl der vom Beobachter übersehenen Szintillationen an und schließlich, wenn die Mehrzahl derselben schon nahezu unsichtbar ist, können noch einige wenige gesehen und gezählt werden. Diese Tatsache ist zum Teil eine Folge der Physiologie des Sehens, doch wird nach Versuchen, die kürzlich hier im Institut ausgeführt wurden, der Effekt dadurch gesteigert, daß selbst die Helligkeit von Szintillationen homogener Partikeln individuelle Schwankungen zeigt, die zweifellos auf die Unterschiede in Gestalt und Orientierung der getroffenen Kristallkörner und auf die Lage des Auftreffpunktes zurückzuführen sind. Bei Szintillationen eines Bündels von α-Strahlen homogener Geschwindigkeit setzt das Verschwinden der Szintillationen, ein Vorgang, der natürlich vom „straggling"-Phänomen zu unterscheiden ist, erst einige Millimeter vom Ende der Reichweite oder bei guten Sichtbarkeitsbedingungen erst beim allerletzten Millimeter ein. Bei H-Partikeln tritt dieser Effekt offensichtlich schon viel früher auf, besonders wenn die Sichtbarkeitsbedingungen z. B. durch Hintergrundsleuchten beeinträchtigt sind.

Es ist daher die Tatsache, daß H-Partikeln von einer Reichweite kleiner als 1 cm noch gesehen werden, kein Beweis dafür, daß alle oder fast alle dieser H-Partikeln tatsächlich gesehen und gezählt werden. Es könnte nämlich die Mehrzahl der wirklich vorhandenen Partikeln kurzer Reichweite übersehen werden und die wenigen beobachteten von der Größenordnung der „natürlichen" Szintillationen sein. Wir müssen wohl annehmen, daß gerade dieser Fall bei den im folgenden von

Chadwick beschriebenen Versuchen vorliegt. Offensichtlich steigt die Gelegenheit für ein Übersehen solcher schwacher Szintillationen, wenn das verwendete Mikroskop keine hohe Lichtstärke ergibt, wenn das subjektive Gesichtsfeld zu groß ist, um bei der Beobachtung überblickt werden zu können und wenn ein merkbares durch die γ-Strahlung von Ra C verursachtes Hintergrundsleuchten vorhanden ist. Eine unserer Mitarbeiterinnen, E. Kara-Michailova, hat das allmähliche Verschwinden der H-Szintillationen bei Verminderung ihrer Helligkeit einer gesonderten Untersuchung unterzogen. Die einzige Möglichkeit, genau die Abhängigkeit der Helligkeit der H-Szintillationen von der Geschwindigkeit der sie erregenden Partikeln zu bestimmen, erreicht man durch Entwerfen eines magnetischen Geschwindigkeitsspektrums von H-Strahlen, z. B. aus Paraffin. Man kann damit, vorausgesetzt, daß die Intensität der Quelle ausreichend und die Dispersion des Spektrums nicht zu klein ist, ein Bündel hinreichend homogener H-Strahlen auf den Beobachtungsschirm lenken. Bei einem der vorliegenden Versuche war beispielsweise die Strahlungsquelle, eine äußerst dünnwandige Kapillare von 5 μ Wandstärke, mit 15 Millicuries Radon gefüllt, unter der ein Paraffindünnschnitt von 20 μ und ein Absorptionsglimmer von 7,5 cm Luftäquivalent angebracht waren. Bei Verwendung eines zusammengesetzten Spaltes vom gleichen Typus, wie ihn G. Stetter[1]) für seine Versuche konstruiert hat, und eines nahezu homogenen Magnetfeldes von etwa 10000 Gauß betrug die Zahl der Szintillationen auf einem rechteckigen Gesichtsfeld von 2×4 mm im Watson II bei einer Ablenkung von 23 mm etwa 40 pro Minute, obgleich der Abstand zwischen Quelle und Schirm, der reichlich mit Metall ausgefüllt war, so groß — etwa 10 cm — gewählt wurde, daß nur ein sehr schwaches Hintergrundsleuchten auf dem Schirm zu beobachten war. Bei manchen Versuchen wurde durch ein Ra-Präparat von 30 mg Ra in kleinem Abstand vom Schirm ein merkbares Hintergrundsleuchten hervorgerufen, das hauptsächlich durch die harte γ-Strahlung verursacht war, da die andere Strahlung durch Absorptionsfilter von mehreren Millimetern Metall zurückgehalten wurde.

Die Ergebnisse von E. Kara-Michailova, deren Einzelheiten an einer anderen Stelle ausführlich veröffentlicht werden, zeigen, daß die Helligkeit der H-Szintillationen im Vergleich zu den Szintillationen schneller α-Teilchen, nach Untersuchungen mit einer schon beschriebenen

[1]) G. Stetter, ZS. f. Phys. **35**, 158, 1925.

photometrischen Anordnung, in hohem Grade von der Geschwindigkeit der Partikeln abhängig ist. Schon bei einer Verminderung der mittleren Restreichweite von 8 auf 2 cm kann eine Abnahme in der Helligkeit festgestellt werden und bei etwa 1 cm ist ein sehr steiler Helligkeitsabfall zu bemerken. Parallel zu diesem Abfall nimmt auch die Zahl der beobachtbaren Szintillationen ab, so daß von den H-Partikeln mit einer restlichen Reichweite von 7 mm wenigstens 70 Proz. übersehen werden. Es muß bemerkt werden, daß diese Zählungen unter besonders günstigen Sichtbarkeitsbedingungen vorgenommen wurden, da die Lichtstärke des Mikroskops sehr hoch und das Gesichtsfeld sehr klein, sogar kleiner als bei den gewöhnlichen Zertrümmerungsversuchen war und daher leicht überblickt werden konnte. Außerdem war praktisch kein Hintergrundsleuchten vorhanden. Zweifellos würde man unter weniger günstigen Bedingungen noch mehr schwache Szintillationen übersehen, wofür man auch bei Erregung eines künstlichen Hintergrundsleuchtens Anzeichen fand. Obschon die Helligkeit dabei nicht wesentlich größer war als bei den gewöhnlichen Zertrümmerungsversuchen, so konnte doch eine deutliche Abnahme in der Zahl der beobachteten Szintillationen bemerkt werden. Wir können daher sagen, daß die Versuche Kara-Michailovas noch weiter unsere Annahme stützen, daß nämlich ein Übersehen von schwachen Szintillationen in wachsender Anzahl unvermeidlich ist, wenn die H-Partikeln nahe am Ende der Reichweite sind und daß dieser Effekt stärker hervortritt und um so früher, d. h. bei um so größerer Geschwindigkeit einsetzt, je ungünstiger die Sichtbarkeitsbedingungen für schwache Szintillationen sind.

Wir können uns daher den Schlußfolgerungen, die Chadwick aus den in seiner Arbeit beschriebenen Zählversuchen von H-Partikeln gewinnt, nicht anschließen und sind der Ansicht, daß bei seinen Versuchsbedingungen ein Übersehen von H-Szintillationen, die durch Partikeln erregt waren, die einige Zentimeter oder gar nur einige Millimeter vom Reichweitenende entfernt waren, eintreten muß.

IV.

Atomzertrümmerungsversuche nach der retrograden Methode. Chadwick beschreibt ferner eine Reihe von Versuchen, bei denen ohne positiven Erfolg nach H-Partikeln gesucht wurde, die aus Beryllium, Kohlenstoff und Sauerstoffgas mit einer Reichweite größer als 4 cm austreten; die Beobachtung erfolgte unter einem Winkel von 90° zur Einfallsrichtung eines intensiven α-Strahlenbündels. Unter diesen

Bedingungen und bei dieser Absorption muß wohl der größte Teil der langsamen H-Partikeln, die wir bei unseren Versuchen erhalten haben, fehlen, doch müssen noch immer so viele Partikeln vorhanden sein, daß sie wenigstens mit unseren Versuchsbedingungen und unserer Optik hätten gesehen werden müssen. Will man die Tatsache, daß diese Atomfragmente der Beobachtung der Cambridger Forscher entgangen sind, nicht mit den besprochenen Eigenschaften ihrer Zählmikroskope und mit dem Hintergrundsleuchten, das durch die Verwendung starker RaC-Präparate (30 bis 40 mg Ra-Äquivalent in einigen Zentimetern Abstand vom Schirm) bedingt war, in Zusammenhang bringen, so sind wir außerstande, eine befriedigende Erklärung für diese Widersprüche zu finden. Anstatt weiter über diese Frage zu diskutieren, wollen wir uns auf eine kurze Beschreibung derjenigen von uns nach der Szintillationsmethode durchgeführten Versuche beschränken, die uns überzeugt haben, daß die drei erwähnten Elemente und noch eine Reihe anderer schwerer Elemente H-Partikeln nach rückwärts abgeben. Bevor wir jedoch dazu übergehen, ist es nötig, zu einem Irrtum in Chadwicks Arbeit, der einen vermuteten Widerspruch zwischen den hiesigen und den Cambridger Versuchen betrifft, Stellung zu nehmen.

Auf S. 1058 seiner Arbeit spricht Chadwick gelegentlich einer Bemerkung über die Unterschiede in den Wiener und Cambridger Ergebnissen folgende Behauptung aus: „Selbst in den wenigen Fällen, in denen unsere Beobachtungen mit denen der Wiener Forscher darin übereinstimmen, daß ein Zertrümmerungseffekt vorliegt, ist die Übereinstimmung nur scheinbar und nicht reell. Als Beispiel können wir den Fall des Magnesiums und Siliciums heranziehen. Für beide Elemente finden Kirsch und Pettersson einen mehrmals größeren Zertrümmerungseffekt als wir, während die maximale Reichweite der Partikeln kleiner ist als nach unseren Messungen. Unter der Annahme, daß wir schwache Szintillationen nicht zählen können, wäre zu erwarten, daß wir eine kleinere maximale Reichweite finden als Kirsch und Pettersson."

Nun bedeutet die Angabe einer „Maximalreichweite" von Atomfragmenten nur die höchste Absorption im Wege der Sekundärstrahlen, bei welcher ein positiver Effekt (d. h. eine Anzahl von Szintillationen, die bei Bestrahlung der Substanz merkbar höher ist als bei abgeschirmtem Präparat) auftritt. Entsprechend der Gestalt einer Absorptionskurve von Atomfragmenten, die bei höheren Absorptionswerten angenähert parallel zur Absorptionsachse verläuft, kann schon eine kleine Verbesserung in der geometrischen Ausbeute an diesen bei hohen Absorptionen beob-

achteten seltenen, aber verhältnismäßig schnellen Partikeln zu einem beträchtlichen Anstieg des für die Maximalreichweite gefundenen Wertes führen. Dieses Ergebnis kann entweder durch Vergrößerung des objektiven Gesichtsfeldes des Zählmikroskops oder durch Steigerung der Intensität des α-Bombardements herbeigeführt werden (vgl. den Anstieg in der Maximalreichweite der Atomfragmente, den Rutherford und Chadwick mit ihrem Weitfeldmikroskop im Vergleich zu früheren Messungen gefunden haben). Die Versuchsbedingungen in Cambridge sind mit Vorsatz so gewählt, daß sie zur Beobachtung solcher seltener Partikeln geeignet sind: nämlich große beobachtete Schirmfläche, hohe Präparatintensität. Es ist daher dort möglich, die Absorptionskurven bis zu größeren Werten der Maximalreichweite zu verfolgen, als hier in Wien, wo die Versuchsbedingungen für die Beobachtung der schwachen Szintillationen, die von den zahlreichen bei niedriger Absorption vorhandenen Partikeln erregt werden, besonders eingerichtet sind. Dagegen sind sie natürlich zur Auffindung der seltenen Partikeln großer Reichweite wegen der kleineren beobachteten Schirmfläche, der schwachen Strahlungsquellen und der kurzen Zählperioden weniger geeignet [1]). Der von Chadwick erwähnte Widerspruch ist also ganz im Sinne der von uns vorgeschlagenen Erklärung und ist durch die Tatsache begründet, daß wir größeres Augenmerk auf den Anfangsteil der Absorptionskurve als auf Fixierung eines willkürlichen Endpunktes, der sogenannten maximalen Reichweite gelenkt haben.

Wie schon in der Einleitung zu dieser Arbeit erwähnt, wurde die indirekte Beobachtungsmethode für Atomfragmente, d. h. der unter 90° zur Richtung der einfallenden Strahlen emittierten Partikeln hier und in Cambridge, eingeführt, um die Störungen durch die Primärstrahlung zu vermeiden und so Atomfragmente kürzerer Reichweite beobachten zu können. Die Vorteile dieser Methode werden beträchtlich vermehrt, wenn man den Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahlung von 90° auf größere Werte erhöht; wir sind daher sehr bald dazu übergegangen, Atomfragmente, die unter einem Winkel von 150° zur Einfallsrichtung emittiert wurden, zu beobachten. Die meisten unserer Versuche seit mehr als zwei Jahren sind mit dieser retrograden Methode gewonnen.

---

[1]) Wir haben gefunden, daß man bei schwachen Szintillationen die Zählperioden auf 30 bis 20 Sekunden oder noch kürzere Zeiten beschränken muß. Die Erfahrung hat uns gelehrt, daß bei längeren Perioden bei den meisten Zählern Ermüdungswellen auftreten.

Nach der Stoßgleichung, die von Rutherford und Darwin aufgestellt wurde, variiert die Zahl der um einen bestimmten Winkel Φ gestreuten α-Partikeln wie $\sin^{-4} \Phi/2$, so daß die bei 150° erhaltenen Werte drei- bis vierfach kleiner sind als die bei 90°. Nach Messungen von Geiger und Marsden[1]), die von Chadwick[2]) korrigiert wurden, sollen von tausend Millionen (10^9) schnellen α-Partikeln von RaC ($R = 7$ cm), die auf eine dünne Substanzfläche von 1 mm Luftäquivalent auffallen, folgende Zahlen gestreuter Partikeln einen Schirm von 10 mm², der in 25 mm Abstand von der Substanz angebracht ist, treffen:

$\Phi = 90°$	Beryllium: 0,63,	Kohle: 1,2,	Sauerstoff: 1,9,
$\Phi = 150°$	„ 0,16,	„ 0,34,	„ 0,57.

Berücksichtigt man, daß die Ausbeute an H-Partikeln unter den gleichen Ausbeutebedingungen, die bei den meisten unserer Versuche erfüllt sind, zwei bis vier pro tausend Millionen α-Partikeln beträgt, so erkennt man, daß die Zahl der reflektierten α-Partikeln, die vorhanden sein müßten, wenn die Stoßgleichung als richtig angenommen wird, nur die Rolle eines Korrektionsgliedes für unsere Ergebnisse spielen könnte, aber nicht für die Gesamtzahl oder auch nur einen größeren Teil der bei 150° beobachteten Partikeln verantwortlich gemacht werden kann. Nun beweisen Messungen von Rutherford und Chadwick[3]), daß wenigstens bei Aluminium die Zahl der schnellen α-Partikeln, die um 150° gestreut werden, deutlich kleiner ist, als nach der Theorie zu erwarten wäre, und daß für bestimmte Werte der Reichweite der einfallenden Strahlung Beträge von bloß 30 Proz. der berechneten Zahl erreicht werden. Andererseits ergeben aber Blacketts[4]) Versuche mit Stickstoff ein Überwiegen der um große Winkel gestreuten α-Teilchen dem theoretischen Wert gegenüber, so daß man in dieser Hinsicht den theoretischen Erwägungen nicht zu großen Wert beimessen darf.

Noch wichtiger aber als die Verminderung an Zahl ist die Verminderung an Reichweite für die um große Winkel gestreuten α-Partikeln, wie die folgende Tabelle zeigt, welche die von der Theorie geforderten Werte für die gleichen streuenden Substanzen und für die beiden betrachteten Winkel angibt. Die Reichweite der reflektierten α-Teilchen

---

[1]) H. Geiger und E. Marsden, Phil. Mag. **25**, 604, 1913.
[2]) J. Chadwick, ebenda **40**, 734, 1920.
[3]) E. Rutherford und J. Chadwick, ebenda **50**, 889, 1925.
[4]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 349, 1925.

ist in Prozenten der Reichweite unmittelbar vor dem Zusammenstoß angegeben.

$\Phi = 90^0$ Beryllium: 24, Kohlenstoff: 35, Sauerstoff: 47,
$\Phi = 150^0$ „ 7 „ 14 „ 24.

Während also die Reichweite einer RaC-α-Partikel, die an Kohle um 90^0 gestreut wird, von 7 auf 2,5 cm vermindert wird, fällt die Restreichweite auf bloß 1 cm ab, wenn der Streuwinkel auf 150^0 erhöht wird. Weiter sind mit denselben Elementen die Reichweiten von Polonium-α-Partikeln von 3,9 cm Anfangsreichweite 1,4 cm nach Streuung um 90^0 und nur 0,55 cm bei 150^0. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß sich diese Werte auf α-Partikeln beziehen, die an der äußersten Oberfläche der Substanzscheibe zurückgeworfen werden, während für Partikeln, die an Atomen gestreut werden, die in gewisser Tiefe unterhalb der Oberfläche liegen, durch Absorption in der Substanz selbst, eine weitere Reichweitenverminderung eintritt. Wenn daher auch für unsere Atomzertrümmerungsversuche eine dicke Graphitschicht verwendet wurde, so ist doch nur eine verhältnismäßig sehr dünne Oberflächenschicht von weniger als 0,6 cm Luftäquivalent imstande, α-Partikeln von Polonium, welche auf die Oberfläche einfallen, zu reflektieren und selbst mit RaC als Strahlenquelle ist das Luftäquivalent der reflektierenden Schicht kleiner als 1 cm. Andererseits können H-Partikeln aus zerfallenden Kohlenstoffatomen entsprechend ihrer Anfangsgeschwindigkeit entweichen, selbst aus Atomen, die in der maximalen Tiefe unterhalb der Oberfläche liegen, wo gerade noch Zertrümmerung stattfindet.

Die oben angegebenen Reichweiten der reflektierten α-Teilchen bestimmen die äußerste Grenze, innerhalb welcher Störungen durch solche Strahlen zu erwarten sind und die voranstehende kurze Tabelle vermittelt einen Überblick über das vermutliche Ausmaß an solchen Partikeln. In beiden Beziehungen sind die Vorteile der retrograden Methode gegenüber der 90^0-Methode zu erkennen und wir bedauern sehr, daß sie bis jetzt in Cambridge für Zertrümmerungsversuche noch nicht angewendet wurde, da dann die Ergebnisse mit den unserigen verglichen werden könnten.

Unsere Versuchsanordnung, die später in mancher Hinsicht von Schmidt[1]) abgeändert wurde, ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. P ist die Strahlungsquelle — ein flacher Nickelstahlring —, der an seiner Oberfläche mit RaB + C aktiviert ist, S die Substanzscheibe, die unter-

[1]) E. A. W. Schmidt, Mitt. Ra-Inst. Nr. 178, 1925.

sucht werden soll und C ein dünnwandiger Messingkanal, den die Atomfragmente und die von der Substanz reflektierten α-Partikeln durchsetzen müssen, bevor sie den Schirm Z treffen, wo die durch sie erregten Szintillationen mit einem Zählmikroskop beobachtet werden. Die Versuche wurden entweder in einem Vakuum von einigen Millimetern Hg oder in einer Heliumatmosphäre bei Normaldruck durchgeführt. Zwischen Schirm und Quelle ist eine Unterlage aus Blei oder Gold angebracht, um die durchdringende Strahlung abzuschwächen. Unmittelbar über dem Schirm können in den Weg der Sekundärstrahlen Glimmerblätter von verschiedener genau bekannter Absorption. Bei ausgeschalteter Primärstrahlung kann man jederzeit während des Versuches auf „Verseuchung" prüfen. Hinsichtlich der verschiedenen Maßnahmen, die getroffen werden mußten, um den Apparat im Finstern zu bedienen und Substanzen und Absorptionen ohne Wissen der Zähler wechseln zu können, sei auf die Originalarbeiten hingewiesen.

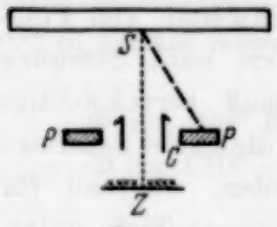


Fig. 1.

Ein wichtiger Punkt für Atomzertrümmerungsversuche ist die Unterscheidung von α- und H-Partikeln. Da wiederholt von Seite der Cambridger Physiker die Vermutung ausgesprochen wurde, daß wir irrtümlich α-Partikeln für H-Partikeln halten, und zwar selbst in Fällen, in denen nachfolgende Versuche in Cambridge unsere Ergebnisse wenigstens qualitativ bestätigt haben, müssen wir einige Bemerkungen darüber verlieren, wie wir die beiden Arten von Partikeln unterscheiden. Zunächst benutzen wir seit mehreren Jahren zur Diagnose unbekannter Partikeln α- und H-Strahlenquellen, die in den Apparat selbst eingebaut sind und jederzeit vor den Schirm gebracht werden können. Da die H-Strahlenquelle pro Minute eine konstante Anzahl H-Partikeln emittiert, so kann sie auch zur Prüfung der Zählfähigkeit der Beobachter während des Versuches dienen, was öfters nützlich sein kann.

Solange H- und α-Partikeln Szintillationen ganz verschiedener Helligkeit geben, ist es mit Hilfe der oben beschriebenen Maßnahmen leicht, die von der Substanz auf den Schirm fallenden α- und H-Partikeln mit einiger Sicherheit zu unterscheiden. Hingegen ist die Helligkeit der Szintillationen einer α-Partikel, deren Reichweite auf 3 mm abgefallen ist, nicht größer als die schneller H-Partikeln. Obgleich die Ausdehnung der Szintillationen von α-Partikeln auch noch nahe dem Ende der Reichweite größer erscheint, als die durch schnelle H-Partikeln erregte, so ist doch eine Entscheidung schwierig und mit ziemlicher Unsicherheit behaftet,

so daß wir dieser Diagnose wenig oder gar keinen Wert beimaßen. Es gibt jedoch noch ein Mittel, um eine wenigstens partielle Analyse solcher heterogener Partikeln durchzuführen, nämlich Veränderung der Absorption in Stufen von etwa 0,5 cm. Denn diejenigen α-Partikeln, die eine restliche Reichweite haben, die kleiner oder gleich 0,5 cm ist und daher Szintillationen erregen, die für H-Partikeln gehalten werden können, verschwinden bei Vermehrung der Absorption um den angegebenen Betrag, während schnelle H-Partikeln durch diese Veränderung kaum beeinträchtigt werden. Erhöht man daher nach einer Zählung die Absorption um 0,5 cm, so kann man dadurch die Zahl der α-Partikeln bestimmen, die sich bei der Zählung im H-Stadium befanden.

Aber auch diese Methode hat ihre Grenzen, besonders wenn gleichzeitig viele kurze H- und α-Partikeln auftreten, wie dies bei Untersuchungen schwerer Elemente nach der retrograden Methode der Fall ist. Wir hielten es daher für sicherer, aus der Szintillationsmethode keinen Schluß auf die Zertrümmerbarkeit neuer Elemente zu ziehen, außer wenn a) eine beträchtliche Anzahl Szintillationen außerhalb der theoretischen Reichweite der reflektierten α-Partikeln auftrat, oder b) innerhalb dieser Reichweite die Anzahl der auftretenden Szintillationen im Verhältnis zu den Primär-α-Strahlen weit größer war, als dem nach der Rutherford-Darwinschen Theorie errechneten Werte für die Zahl der reflektierten α-Partikeln entspricht. Denn, welche Bedenken man auch gegen die exakte Gültigkeit dieser Theorie haben mag, so scheint es doch nicht wahrscheinlich, daß die restliche Reichweite der gestreuten Partikeln größer ist, als dem theoretischen Werte entspricht. Was aber die Zahl der gestreuten α-Partikeln betrifft, so spricht nach den Beobachtungen in Cambridge nichts dafür, daß bei schweren Elementen der theoretische Wert zu niedrig ist.

Wir können daher sagen, daß wir jede mögliche Vorsichtsmaßregel angewendet haben, um eine Verwechslung zwischen Atomfragmenten und reflektierten α-Partikeln zu vermeiden, und daß wir in Fällen, wo eine solche Verwechslung theoretisch möglich schien, davon abgesehen haben, aus unseren Ergebnissen Schlüsse auf die Zertrümmerbarkeit neuer Elemente zu ziehen. Es kann daher die Beanstandung Chadwicks, daß wir innerhalb der Reichweite der reflektierten α-Partikeln nach H-Partikeln gesucht haben, nicht zur Erklärung der Widersprüche herangezogen werden.

Eine Diskussion der Versuchsergebnisse nach der eben beschriebenen Methode ginge über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Wir müssen

auf schon veröffentlichte Arbeiten, auf solche, die sich gerade im Druck befinden und auf unser Buch „Atomzertrümmerung“ verweisen. Wir können nur sagen, daß wir mit Kohlenstoff in seiner reinsten Form und unter Bedingungen, die eine Störung durch reflektierte α-Partikeln und natürliche H-Partikeln aus Feuchtigkeitsschichten oder Wasserstoffverunreinigungen ausschlossen, etwa 40 verschiedene Versuchsserien gemacht und bei allen diesen Versuchen zahlreiche H-Partikeln gesehen haben; die Untersuchung wurde zwischen den Absorptiongrenzen von einigen Millimetern und 4 bis 6 cm, wo H-Szintillationen meist schon nicht mehr sichtbar waren, durchgeführt[1]). Außer unseren eigenen Zählern haben einige andere Forscher, die dieses Institut besuchten, gelegentlich an unseren Versuchen teilgenommen und ebenfalls diese schwachen Szintillationen gesehen und Zahlenangaben gemacht, die mit den unsrigen vergleichbar waren. Bis jetzt sind wir noch nicht dazu gekommen, durch Ablenkungsversuche endgültig zu beweisen, daß diese schwachen Szintillationen tatsächlich H-Partikeln sind. Obwohl wir selbst daran kaum zweifeln können, so hoffen wir doch, in kurzer Zeit durch Messungen im Stetterapparat[2]) das letzte Glied in die Kette unserer Beweise einfügen zu können. Gegenwärtig können wir keine andere Erklärung dafür finden und müssen die Behauptung aufrechterhalten, daß die drei Elemente Beryllium, Kohle und Sauerstoff zertrümmerbar sind, ebenso wie die früher erwähnten Elemente höheren Atomgewichtes, so sehr wir es auch bedauern, daß dieser Effekt in Cambridge bis jetzt noch nicht gefunden wurde.

V.

Untersuchungen über Atomzertrümmerung nach anderen Methoden. Aus Chadwicks Arbeit könnte man den Schluß ziehen, daß man H-Partikeln konsequent bis zu wenigen Millimetern Restreichweite ganz unabhängig vom Vorhandensein eines Hintergrundsleuchtens verfolgen kann. Es hätte dann den Anschein, daß die Szintillationszählung

[1]) Näheres über die Untersuchung von Kohlenstoff findet sich in der folgenden Abhandlung von einem von uns.

[2]) Versuche G. Stetters, die nach Abfassung dieses Manuskriptes vollendet wurden, beweisen endgültig, daß in seinem Massenspektrograph Partikeln, deren Verhältnis e/m identisch ist mit dem der Wasserstoffionen, auftreten, wenn Kohle, Eisen und einige andere Elemente mit α-Partikeln einer Radonkapillare bestrahlt werden. Die Einzelheiten dieser Messungen werden in diesem Hefte von G. Stetter selbst veröffentlicht.

sich für sehr genaue Untersuchungen über Atomzertrümmerung eignet, und daß sie quantitative Ergebnisse von beträchtlicher Sicherheit liefern kann. Wir sind besonders im Hinblick auf die Versuche von E. A. W. Schmidt gezwungen zu sagen, daß wir kein so günstiges Urteil über ihre Leistungen abgeben können. Die Szintillationsmethode hat unzweifelhaft für qualitative Untersuchungen über Atomzertrümmerung viele Vorteile, und man kann aus einer genügend großen Zahl von Beobachtungen, die allerdings in mühsamer Arbeit zusammengetragen werden müssen, Meßergebnisse von einiger Genauigkeit erhalten[1]). Doch selbst mit der besten Optik, mit ausgezeichneten und wohlgeschulten Zählern und mit einer Methode, die durch mehrjährige intensive Arbeit vervollkommnet wurde, scheint es uns unmöglich, den Grad von Genauigkeit zu erreichen, der für die meisten theoretischen Probleme erforderlich ist. Daher haben wir und unsere Mitarbeiter einen großen Teil unserer Arbeitszeit der Entwicklung anderer unabhängiger Methoden gewidmet, die weniger mühsam sind und größere Genauigkeit liefern. Voraussichtlich werden durch diese viele interessante Fragen, die sich auf diesem neuen Untersuchungsgebiet eröffnen, Beantwortung finden. Drei der bearbeiteten Methoden scheinen uns aussichtsreich und zumindest eine ist schon so weit ausgebaut, daß wir mit ihrer Hilfe Probleme in Angriff nehmen können, die mit der Szintillationsmethode unlösbar sind.

Die Wilsonmethode. Die Nebelmethode Wilsons zur Sichtbarmachung der Bahnen von Korpuskularstrahlen, die bei Expansion eines feuchten Gases als Nebelstreifen erscheinen, eines der wundervollsten Mittel zur Erforschung der Atomwelt, das jemals ersonnen wurde, hat P. M. S. Blackett[2]) zum Studium der Atomzertrümmerung herangezogen. Es wurden α-Bahnen von ThC in Stickstoff photographiert und mit 20 000 Aufnahmen unter insgesamt 400 000 α-Bahnen acht Spuren ausgelöster Protonen erhalten. Da Blackett seine Aufnahmen in zwei zueinander senkrechten Ebenen machte, konnte er die Dynamik des Kernzusammenstoßes studieren. Zufällig wurde so eine Folgerung, die wir aus unseren in diesem Institut mittels Szintillationsmethode durch-

[1]) Daß die Szintillationsmethode, selbst wenn sie zur Zählung von α-Partikeln verwendet wird, zu fehlerhaften Resultaten führen kann, wird am besten veranschaulicht durch die Arbeiten der Cambridger Physiker L. F. Bates und S. J. Rogers über das Vorkommen einer beträchtlichen Anzahl von Gruppen weitreichender α-Partikeln aus ThC, RaC, Po und AcC (Proc. Roy. Soc. **105**, 97 und 360, 1924). Kontrollversuche haben gezeigt, daß die meisten dieser Gruppen nicht vorhanden sind (vgl. „Atomzertrümmerung", S. 82).

[2]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 349, 1925.

geführten Untersuchungen [1]) gezogen hatten, bestätigt, nämlich daß α-Partikeln, die Zertrümmerung verursachen, am Restkern haften bleiben und so Kerne bilden, die größere Masse und höhere Kernladung besitzen, als das ursprüngliche Atom vor dem Zusammenstoß. Leider ist diese Methode sehr mühsam und nicht geeignet, Atomfragmente in größerer Anzahl zu beobachten; außerdem kann sie nur für Gase angewendet werden.

Einer unserer Mitarbeiter, R. Holoubek, hat die Wilsonmethode in anderer Weise verwertet. Eine kleine Nebelkammer mit automatisch wiederholter Expansion von dem von Shimizu [2]) angegebenen Typus wurde so abgeändert, daß man Atomfragmente in beträchtlicher Anzahl zählen und photographieren kann. Die Versuchsanordnung ist in Fig. 2 wiedergegeben, die einen Vertikalschnitt durch den modifizierten Shimizu-Apparat darstellt. *P* ist ein Kolben, der durch einen Motor rhythmisch auf und ab bewegt wird und bei jedem Gang nach abwärts eine adiabatische Expansion des feuchten Gases in der Nebelkammer, deren Boden er bildet, bewirkt. Durch den Glasring *G*, der den oberen Teil der Nebelkammer umgibt, kann das konzentrierte Licht einer starken Bogenlampe einfallen und die Bahnspuren beleuchten. Anstatt den α-Strahlen den Eintritt durch einen Spalt an den Seitenwänden der Kammer zu gestatten, wie das gewöhnlich geschieht, ließ er die α-Partikeln eines starken Poloniumpräparates axial nach abwärts in die Kammer fallen. Die Strahlen treffen auf ein kleines Scheibchen der zu zertrümmernden Substanz, das im Zentrum der Kammer aufgehängt ist. Die losgelösten H-Partikeln können sich strahlenförmig in der Nebelkammer ausbreiten. Die α-Strahlen selbst werden nicht sichtbar gemacht, da sie vom Metall-

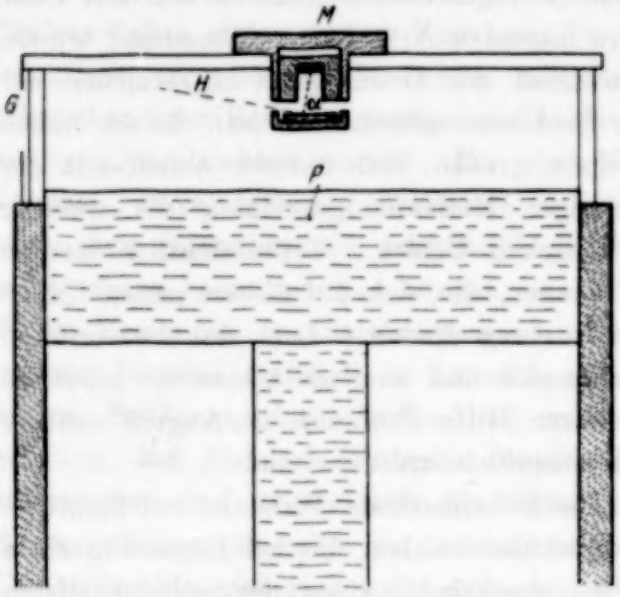


Fig. 2.

[1]) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 168, 1924; G. Kirsch, Mitt. Ra-Inst. Nr. 169, 1924.

[2]) T. Shimizu, Proc. Roy. Soc. **99**, 425, 432, 1921.

träger M abgeschirmt werden, der das in der Mitte der Glasdecke gebohrte Loch, worin das Präparat und die Substanzscheibe befestigt sind, verschließt. Die Präparatintensität kann daher mehrere tausendmal größer als bei Blacketts Versuchen, wo jede α-Bahn gesondert sichtbar sein muß, gewählt werden. In demselben Verhältnis steigt auch die Ausbeute an Atomfragmenten, die mit Holoubeks Anordnung allein sichtbar gemacht werden. Mit reinstem Kohlenstoff als Diamantsplittern oder Achesongraphit wurden zahlreiche H-Partikeln erhalten. Außer Kohlenstoff und Aluminium wurde auch Beryllium als reines Metall, Sauerstoff als 2 proz. Agarlösung und reines schwedisches Eisen [1]) untersucht; bei allen diesen Elementen zeigten sich deutliche H-Bahnen auch außerhalb der Reichweite der möglicherweise vorhandenen gestreuten α-Partikeln. Durch die Anordnung von Präparat und Substanzscheibe wurde nämlich erreicht, daß weder α-Partikeln, die an der Substanz unter Winkeln kleiner als 80^0 gestreut waren, noch auch natürliche H-Strahlen, die einem eventuellen Wasserstoffgehalt der Substanz zuzuschreiben wären, auftreten konnten; außerdem war Vorsorge getroffen, daß α-Partikeln, die an irgend einer anderen festen Substanz reflektiert wurden, nicht in die Nebelkammer gelangen konnten. Andererseits befand sich zwischen Quelle und bestrahlter Substanz eine Luftschicht, 2 mm Stickstoff bei Atmosphärendruck äquivalent, die als Quelle von Atomfragmenten und reflektierten α-Partikeln in Betracht kam. Außerdem konnte der Feuchtigkeitsgehalt der Luft Anlaß zur Entstehung einzelner natürlicher H-Strahlen geben, die zu dem in Erscheinung tretenden Effekt beitragen konnten. Die Korrektion, die man notwendigerweise für den Zusatzeffekt, der durch diese H-Strahlen bedingt ist, die nicht der untersuchten Substanz entstammen, anbringen muß, wurde durch Rechnung und Kontrollversuche ermittelt. Als weitere Kontrolle wurden gesonderte Versuche ausgeführt, bei welchen sich zwischen Präparat und Substanzscheibe nur reines,

[1]) Es ist interessant, zu bemerken, daß Rutherford und Chadwick bei ihren Versuchen mit schwedischem Eisen nach der 90^0-Methode einen deutlichen Effekt gefunden hatten, der nach ihrer Meinung zweifellos auf die Anwesenheit von Stickstoff zurückzuführen war, da nach längerem Erhitzen im Vakuum eine starke Verminderung des Effektes eintrat (Proc. Phys. Soc. London **36**, 417, 1924). Der Direktor des Metallographischen Institutes in Stockholm, Professor C. Benedicks, sicherlich der beste Fachmann auf diesem Gebiet, hat uns mitgeteilt, daß der Stickstoffgehalt im schwedischen Eisen kaum 0,1 Proz. überschreitet, wodurch natürlich ein solcher Effekt nicht erklärt werden kann. Der Fall erinnert sehr an Rutherfords erste Versuche mit Aluminium, bei welchen auch angenommen wurde, daß dieses Element nach starkem Erhitzen im Vakuum seine Fähigkeit, H-Partikeln zu emittieren, verliert.

trockenes Helium befand. Um das zu erreichen, wurden Präparat und Substanz in ein kleines, in der Mitte der Kammer befindliches Körbchen eingebaut, das durch ein dünnes Glimmerblatt verschlossen war und durch zwei Zuleitungen mit reinem Helium gefüllt werden konnte. Die Ergebnisse bewiesen, daß selbst unter diesen Bedingungen, die alle H-Teilchen anderen Ursprungs ausschlossen, Kohlenstoff wie auch die anderen früher erwähnten Substanzen eine beträchtliche Anzahl H-Partikeln emittieren.

Bezüglich Einzelheiten über die Versuchsanordnung und die Resultate von Holoubek verweisen wir auf seine in diesem Hefte folgende Abhandlung.

Die photographische Methode. H-Partikeln schwärzen ebenso wie α-Partikeln, wenn sie in größerer Anzahl vorhanden sind, photographische Platten und Filme. Treffen sie jedoch schräg auf die photographische Schicht auf, so kann man nach Entwicklung des Films im Mikroskop Reihen reduzierter Silberkörner, die die Bahn eines individuellen Teilchens bezeichnen, erkennen. M. Blau, die hier im Institut arbeitet, konnte als erste den Effekt von H-Strahlen aus Paraffin und aus nach der direkten Methode zertrümmerten Aluminiumatomen nachweisen [1]). Da man gegen die direkte Methode immer den Vorwurf erheben kann, daß H-Partikeln aus Feuchtigkeitsschichten und in der Substanz okkludierten Gasen an diesem Effekt beteiligt sind, hat M. Blau kürzlich dasselbe Problem nach der retrograden Methode in Angriff genommen [2]).

Aus ihren Aufnahmen scheint hervorzugehen, daß Kohlenstoff bei intensiver Bestrahlung im Vakuum oder reinem Helium eine Korpuskularstrahlung emittiert, die weder aus reflektierten α-Partikeln noch aus Sekundärelektronen bestehen kann und am besten durch die Annahme erklärt wird, daß es sich um H-Partikeln handelt, die aus zertrümmerten Kohlenstoffkernen abgespalten werden. (Betreffs Einzelheiten vergleiche die folgende Abhandlung, wo auch über Vorversuche mit der elektrisch-akustischen Methode berichtet wird.)

VI.

Die Zertrümmerung von Aluminium. Der letzte Abschnitt in Chadwicks Arbeit behandelt die Zertrümmerung von Aluminium, die nach seiner Behauptung ein typisches Beispiel für die Widersprüche in

[1]) M. Blau, ZS. f. Phys. **34**, 285, 1925 und Mitt. Ra-Inst. Nr. 179, 1925.
[2]) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 176, 1925. Dieselbe Anordnung wurde früher von Pettersson für Szintillationszählungen verwendet.

den Cambridger und Wiener Resultaten darstellt. E. A. W. Schmidt, der hier die Zertrümmerung von Aluminium zum Gegenstand einer sehr sorgfältigen Untersuchung gemacht hat, nimmt in einer gesonderten Arbeit in diesem Hefte zu dieser Kritik Stellung. Wir wollen uns daher hier nur auf die Beurteilung der sich daraus ergebenden theoretischen Folgerungen beschränken.

Chadwick legt augenscheinlich großes Gewicht auf das Vorhandensein einer Minimalreichweite der die zertrümmerten Atome verlassenden H-Partikeln. In folgender Weise bespricht er ein Argument zugunsten dieser Annahme. Die Geschwindigkeit der H-Partikel muß mindestens dem Potentialgefälle entsprechen, das es auf seinem Wege von der den Kern umgebenden „kritischen Oberfläche" ab, wo das Potential ein Maximum hat, durchfliegt. Nach dieser Überlegung muß man annehmen, daß auch die Geschwindigkeit einer α-Partikel, die gerade noch zertrümmernd wirken kann, diesem Potentialgefälle entsprechen muß, da sie sonst niemals die so definierte Kernoberfläche erreichen könnte. Chadwick findet auf diese Weise in seiner letzten Arbeit durch Interpretation seiner eigenen Resultate für den Radius des Aluminiumkerns einen Wert von $8 \cdot 10^{-13}$ cm, der doppelt so groß ist, wie die früher von ihm und Rutherford angenommene, von Bieler[1]) aus Streuversuchen berechnete Zahl. Nach Chadwick würden Schmidts Ergebnisse zu einem noch wesentlich größeren Wert des Kernradius von $20 \cdot 10^{-13}$ cm führen, der in Widerspruch steht zu den Folgerungen, die Rutherford und er selbst aus Streuversuchen erhalten. Danach muß nämlich das Feld, in welchem die normale Coulombsche Kraft herrscht, bis zu Abständen von 10 bis $12 \cdot 10^{-13}$ cm bei Aluminium und $20 \cdot 10^{-13}$ cm bei Silber an das Kernzentrum heranreichen.

Leider sind die Streuversuche und die aus ihnen berechneten Daten geeignet, zu Resultaten bezüglich der Kerndimensionen zu führen, die anderen Beobachtungen widersprechen. Als Beispiel können hier Rutherfords und Chadwicks Streuversuche an Uran angeführt werden, wo sich zu ihrer Überraschung zeigte, daß das normale elektrische Kraftgesetz bis $3 \cdot 10^{-12}$ cm Abstand vom Kern seine Gültigkeit beibehält. Unter der Annahme, daß eine α-Partikel von Uran I ihre Geschwindigkeit nur durch das Potentialgefälle, das sie durchfliegen muß, erwirbt — eine überdies recht unwahrscheinliche Annahme —, findet man, daß sie in Luft eine Reichweite von 7 cm haben müßte, was in offenkundigem Widerspruch

[1]) E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 434, 1924.

zu dem experimentell feststehenden Wert von 2,7 cm steht. Als einen Ausweg aus diesem Zwiespalt haben Rutherford und Chadwick ein spezielles Modell für den Urankern vorgeschlagen, von dem sie annehmen, daß einige Protonen, verbunden mit einer entsprechenden Anzahl Kernelektronen, in einer äußeren Sphäre um den Hauptkern angeordnet sind. Der Hauptkern selbst soll hingegen einen Überschuß von positiven Ladungen enthalten, dessen Betrag innerhalb der durch die Streuversuche bedingten Genauigkeit mit der Kernladung übereinstimmen müßte. Es wird dann angenommen, daß die kurzen α-Partikeln von U I und U II dieser äußeren Sphäre entstammen. Allerdings scheint es nicht sehr wahrscheinlich, daß ein Prozeß, der zu einem radioaktiven Zerfall führt, in einem äußeren Bezirk des Kerns einsetzt. Indessen selbst, wenn wir, um die Argumentation vollständig zu machen, dieses Kernmodell annehmen, so drängt sich doch die Frage auf, warum nicht dieselbe Struktur, die einem Uranatom zugeschrieben wird, auch für leichtere Atomkerne, z. B. Aluminium maßgebend sein kann. Es wäre ebenso denkbar, daß auch bei Aluminium ein einzelnes Proton, vereinigt mit einem Kernelektron außerhalb der kritischen Oberfläche, die durch Streuversuche bestimmt ist, kreist, und daher auch von α-Partikeln kleiner Geschwindigkeit erreicht werden kann. Das aus diesem äußeren Bezirk losgelöste Proton hätte dann ein vermindertes Potentialgefälle zu durchfliegen, das mit jedem kleineren Wert der Minimalreichweite in befriedigende Übereinstimmung gebracht werden könnte. Es ist interessant, daß eine solche Struktur im hohen Grade an die Satellithypothese erinnert, die von Rutherford und Chadwick in einem früheren Stadium ihrer Untersuchungen als Erklärung für die Tatsache, daß nur sechs Elemente — nach dem Stand der damaligen Untersuchungen — zertrümmert werden können, vorgeschlagen wurde. Der Hauptunterschied zwischen beiden Modellen liegt darin, daß damals nicht angenommen wurde, daß die äußeren Protonen mit Kernelektronen verbunden sind.

Kehren wir nun zu Chadwicks Arbeit zurück, so finden wir auf S. 1014 folgende Behauptung: „Eine α-Partikel von 3 cm Reichweite, die gerade noch den Aluminiumkern zertrümmern kann, setzt eine H-Partikel von wenigstens 9 cm Reichweite in Freiheit. Um solche Partikeln zu beobachten, braucht man die Untersuchung nicht bis in das Gebiet der gestreuten Partikeln auszudehnen“ [1]). Wenn wir uns derselben Beweisführung bedienen, können wir ebensogut sagen, daß es

[1]) Gesperrt von den Verfassern dieser Arbeit.

nicht notwendig ist, das Suchen nach einer α-Strahlung von Uran auf Absorptionswerte kleiner als 7 cm auszudehnen, da ja Rutherford und Chadwick aus Streuversuchen den Kernradius von Uran zu $3 \cdot 10^{-12}$ cm bestimmt haben, was einer Reichweite von 7 cm für die das Uranatom verlassende α-Partikel entspricht. Wären die α-Partikeln von Uran nicht schon lange vor Ausführung der Rutherford-Chadwickschen Streuversuche entdeckt worden, so wären diese beiden Fälle tatsächlich vergleichbar.

Auf einem Gebiet, das so wenig erforscht ist wie die Atomzertrümmerung, ist es nicht ratsam, die Ziele der Untersuchung durch rein theoretische Erwägungen zu beschränken. Indessen scheint uns unser Forschen nach den kürzesten beobachtbaren Atomfragmenten durch die Ergebnisse vollkommen gerechtfertigt.

Welcher Ansicht immer man auch über das normale Kraftfeld sein mag, das den ungestörten Kern umgibt, so bestehen doch schwerwiegende Gründe für die Annahme, daß es beim Kernzusammenstoß durch das elektrische Feld des herannahenden α-Teilchens merklich beeinflußt wird. Einer von uns [1]) hat vor drei Jahren die Annahme gemacht, daß die elektrostatische Induktion der auftreffenden α-Partikel eine Neuorientierung der Ladungen im Kern bewirkt, die nicht allein eine Veränderung des äußeren Kraftfeldes, sondern sogar die Zertrümmerung selbst verursacht. Kürzlich [2]) wurde gezeigt, daß diese Anschauung in qualitativer Übereinstimmung mit den Streuversuchen von Bieler [3]) steht. Dieselben Überlegungen wurden unlängst in exakterer Form von Debye und Hardmeier [4]) ausgesprochen, welche die „Polarisation" eines Aluminiumkernes unter dem Einfluß des herannahenden α-Teilchens berechneten. Auf Grund derselben Annahme, daß nämlich das Coulombsche Gesetz bis in unmittelbare Nähe vom Kern seine Gültigkeit beibehält, konnten sie den Streueffekt dieser Polarisation berechnen und fanden ihre Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit der früher von Rutherford und Chadwick für dasselbe Element erhaltenen Streukurve, für die noch keine andere Erklärung gegeben worden war.

Wenn diese Anschauung richtig ist, scheint es zwecklos, aus den Streuversuchen oder aus der vermuteten Minimalreichweite der zer-

---

[1]) H. Pettersson, Proc. Phys. Soc. London **36**, 194, 1924.

[2]) Derselbe, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik **19** B, Nr. 2, 1925.

[3]) E. S. Bieler, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 434, 1924.

[4]) P. Debye und W. Hardmeier, Phys. ZS. **27**, 196, 1926 sowie W. Hardmeier, ebenda **27**, 574, 1926; ebenda **28**, 181, 1927.

trümmernden α-Partikel Schlüsse auf das Potentialgefälle zu ziehen, das eine emittierte H-Partikel zu durchfliegen hat; denn aller Wahrscheinlichkeit nach wird dieses Potentialgefälle im Stadium des Zusammenstoßes nicht gleichmäßig um das System α-Partikel + Kern verteilt sein und man darf wohl annehmen, daß es in der Richtung des entweichenden Atomfragmentes Werte annehmen kann, die kleiner sind, als selbst den langsamsten bisher von Schmidt beobachteten H-Partikeln entspricht.

Wenn wir nun, wie es Chadwick tut, den Fall des Aluminiums als typisch darstellen, so können wir unter Bezugnahme auf Schmidts Arbeit sagen, daß die Versuchsergebnisse mit großer Wahrscheinlichkeit dafür sprechen, daß 1. die Ausbeute an H-Partikeln viel größer sein muß als die von Rutherford und Chadwick aus ihren Versuchen erhaltenen Werte, 2. daß nicht nur der Wert, den Chadwick früher für die Reichweite der zertrümmernden α-Partikel angegeben hat, zu groß ist, sondern auch die später gefundenen stark reduzierten Werte, und 3. daß den Versuchen, die eine Minimalreichweite des abgelösten Protons von 14 cm oder selbst 9 bis 12 cm zu beweisen scheinen, durch Messungen widersprochen wird, die unabhängig voneinander nach ganz verschiedenen Methoden gewonnen wurden (Schmidt und Stetter); die theoretischen Argumente, die als Stütze dieser Anschauung vorgebracht werden, sind auch nicht zwingend, so daß wir annehmen müssen, daß in allen drei Fällen die Ursache für die Diskrepanz wahrscheinlich darin liegt, daß die Cambridger Zähler die schwachen Szintillationen langsamer H-Partikeln übersehen haben. Wenn diese Erklärung aber für die Zertrümmerung von Aluminium gilt, so ist nicht einzusehen, warum sie nicht auch zur Erklärung der negativen Resultate bei den Zertrümmerungsversuchen mit anderen Elementen herangezogen werden kann.

Wir können uns der Schlußfolgerung nicht entziehen, daß die Cambridger Forscher bei Verwendung der von uns entwickelten Methoden und unter Benutzung einer ebenso lichtstarken Optik und, wenn nicht von Poloniumquellen, so doch von verhältnismäßig schwachen Ra C-Präparaten (mit entsprechend herabgesetztem Schirmleuchten) dieselben Erscheinungen beobachten müßten wie wir.

Wien, am 25. Februar 1927.

Die Zertrümmerung des Kohlenstoffatomes.

Von **Hans Pettersson** in Wien.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1927.)

Versuche nach der Szintillationsmethode werden beschrieben, welche die vom Verfasser vor drei Jahren nachgewiesene Zertrümmerbarkeit von Kohlenstoff in reinster Form bestätigen. Versuche nach unabhängigen Methoden, photographische und Wilsonmethoden, welche zu demselben Ergebnis geführt haben, werden erwähnt. Einige theoretische Folgerungen betreffs des Aufbaues der Kerne von Kohlenstoff und anderen Elementen werden gezogen.

Unter den bisher auf Zertrümmerbarkeit untersuchten Elementen beansprucht Kohlenstoff ein besonderes Interesse. Da er ein isotopenfreies Element von genau dreifachem Atomgewicht des Heliums ist, wäre eine Wasserstoffabspaltung davon schwer vereinbar mit der Annahme eines möglichst weitgehenden Heliumaufbaues der Elemente. Die in Cambridge bisher gemachten Versuche, H-Teilchen aus Kohlenstoff nachzuweisen, sind vollkommen negativ ausgefallen[1]). Dagegen gelang es uns im Wiener Institut für Radiumforschung vor etwa drei Jahren, aus Kohlenstoff in reinster Form Atomtrümmer zu beobachten, wobei zum erstenmal die „senkrechte" Beobachtungsmethode verwendet wurde[2]). Die folgende Darstellung gibt einen kurzen Bericht über die Versuche, welche seitdem in diesem Institut und im II. Physikalischen Institut der Universität gemacht worden sind, um dieses Ergebnis sicherzustellen. Es dürfte daraus zur Genüge hervorgehen, daß schon auf Grund der Szintillationszählungen allein die Tatsache einer Zerlegung dieses Elementes festgestellt worden ist. Zu diesem reichhaltigen Beobachtungsmaterial — die als gelungen anzusehenden Versuchsserien, für die Kohlenstoff der Hauptgegenstand der Untersuchung war, sind mehr als 50 — kommen die im letzten Jahre ausgeführten Versuche nach unabhängigen Methoden, der photographischen und der Wilsonmethode. Schließlich ist es in allerletzter Zeit G. Stetter gelungen, e/m Bestimmungen an den Atomtrümmern aus Kohlenstoff auszuführen, welche ihre Identität mit schnell bewegten Wasserstoffkernen beweisen.

Auf die Erklärungsmöglichkeiten für das negative Resultat der Cambridger Physiker hier einzugehen, ist nicht notwendig, da diese Frage eingehend in der vorangehenden Arbeit erörtert wurde.

---

[1]) E. Rutherford und J. Chadwick, Proc. Phys. Soc. **36**, 417, 1924; J. Chadwick, Phil. Mag. (7) **2**, 1046, 1926.

[2]) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 168, 1924.

Die Apparatur, mit der zum erstenmal H-Teilchen aus α-bestrahltem Kohlenstoff nachgewiesen wurden, ist in der Fig. 1 wiedergegeben.

S ist ein Hohlkonus aus Kupfer, innen mit der zu untersuchenden Substanz ausgekleidet, mit Kohlenstoff als reinstem Graphit oder Paraffin. Q ist ein verschiebbarer Träger für die Strahlungsquelle, ein mit Ra C nach der Kondensationsmethode[1]) aktiviertes Messingscheibchen von 8 mm Durchmesser, das man durch Herabdrücken des Trägers in eine schalenförmige Schutzkappe aus Blei (B) versenken kann, um die α-Strahlung von der Substanz bei „Verseuchungsproben" abzuschirmen. Diese Bleikappe, welche zentral in der unteren Konusmündung angebracht ist, dient auch zur Abschirmung der direkten Strahlung aus der Quelle von dem Szintillationsschirm Z, der außerhalb des Versuchsgefäßes angebracht ist. Nur die unter Winkeln von 90° und darüber gegen die Primärstrahlrichtung austretenden Atomfragmente konnten nach Durchsetzen eines Verschlußglimmers von 0,7 cm Luftäquivalent Absorption und einer nach Belieben zu verändernden Glimmerabsorption, bei G eingeschoben, zum Schirm gelangen. Um jede Komplikation seitens der Gasfüllung in dem Versuchsgefäß auszuschalten, wurde es mit reinem Helium durch längeres Durchleiten bei Gleichdruck gefüllt. Dank des kleinen Bremsvermögens von reinem Helium gegenüber Korpuskularstrahlen wurde die kleinste Absorption, ohne äußeren Glimmer, welche die Atomtrümmer zu durchsetzen hatten, auf etwa $1^1/_2$ cm Luftäquivalent herabgesetzt. Da die an Heliumkernen unter dem kleinsten im Apparat möglichen Winkel (60°) gegen den Schirm zu gestreuten α-Teilchen eine Reichweite von weniger als 1 cm haben, können sie den Szintillationsschirm somit nicht erreichen. Dagegen wäre es wohl möglich, daß an der Oberfläche der Graphitschicht gestreute α-Teilchen, welche nach der Rutherford-Darwinschen Stoßtheorie eine maximale Reichweite von 2,5 cm haben sollen, zur Beobachtung gelangen können. Die nach derselben Theorie ermittelte Zahl solcher

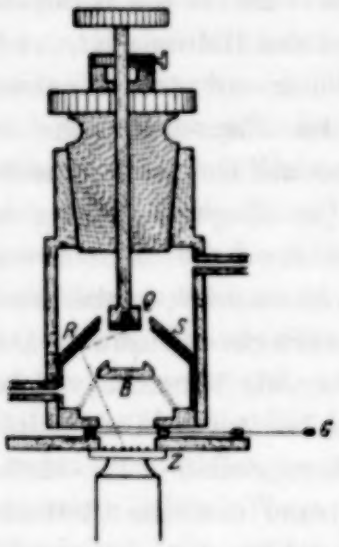


Fig. 1.

[1]) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 155, 1922; G. Ortner und H. Pettersson, ebenda Nr. 166, 1924; vgl. H. Pettersson und G. Kirsch „Atomzertrümmerung", S. 210. Leipzig, Akad. Verlagsges., 1926.

Teilchen entspricht aber nur einem kleinen Bruchteil der bei minimaler Absorption gezählten Szintillationen.

Die Ergebnisse aus zwei Versuchsserien, eine mit reinstem sibirischen Graphit, die andere mit Paraffin als bestrahlter Substanz, werden in Tab. 1 wiedergegeben. Die angegebenen Zahlen von H-Teilchen sind auf eine Million einfallender α-Teilchen berechnet, unter Vorraussetzung gleichmäßiger Verteilung der H-Teilchen auf alle Flugrichtungen, wobei allerdings die aus den geometrischen Verhältnissen berechnete Ausbeute mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet ist. Da die Einzelmessungen, aus denen die in der Tabelle wiedergegebenen Zahlen als Mittelwerte berechnet sind, nicht unerheblich streuen, so ist nicht mit Sicherheit zu sagen, ob der kleine Unterschied bei minimaler Absorption zwischen Paraffin und Graphit reell ist, was aber aus theoretischen Gründen verständlich wäre.

Tabelle 1.

Paraffin		Graphit	
Absorption cm	H-Teilchen pro 10^6 α	Absorption cm	H-Teilchen pro 10^6 α
1,5	25	1,5	30
2,5	18	2,5	12
3,5	14	3,5	9
4,0	12	4,0	6
5,0	6	5,0	5

Auf die Identität der gezählten Teilchen mit H-Teilchen wurde aus Größe und Lichtstärke ihrer Szintillationen geschlossen, die solchen von Teilchen aus zertrümmertem Aluminium oder „natürlichen“ H-Teilchen aus Wasserstoff ähnelten und nur, der kürzeren Reichweite der Teilchen aus Kohlenstoff entsprechend, etwas schwächer waren. Oberhalb der Absorption 5 cm waren die beobachteten Zahlen von Szintillationen schon zu klein, um etwas Sicheres über ihre Realität aussagen zu können.

Weitere Versuche wurden kurz danach in einem veränderten Versuchsapparat ausgeführt, wo der Winkel Φ zwischen α-Strahlung und Atomtrümmerbahnen wesentlich größer war, aber wegen der Symmetrie der Anordnung — Ringform der Strahlungsquelle — innerhalb relativ enger Grenzen gehalten werden konnte. Mit diesem Apparat wurden ähnliche Resultate wie mit Graphit und Paraffin, auch mit Kohlenstoff in allerreinster Form, als weißer Diamant, gefunden. Die beobachtete Menge von H-Teilchen sank bei Absorptionen von über 6 cm unter die Grenze der Zählbarkeit.

Nach dem letzterwähnten Prinzip wurden in der folgenden Zeit eine beträchtliche Zahl von Apparaten gebaut, welche die Untersuchung verschiedener Substanzen auf Atomtrümmer bis zu einer Minimalreichweite von wenigen Millimetern erlaubten und außerdem einen direkten Vergleich der beobachteten Szintillationen mit solchen bekannten Ursprungs ermöglichten. Da Einzelheiten über den schließlich am geeignetsten befundenen Apparat in einer folgenden Abhandlung von E. A. W. Schmidt[1]), der sich um die Entwicklung dieser Methodik große Verdienste erworben hat, gegeben wird, so können wir hier auf seine Beschreibung und Apparatfiguren verweisen.

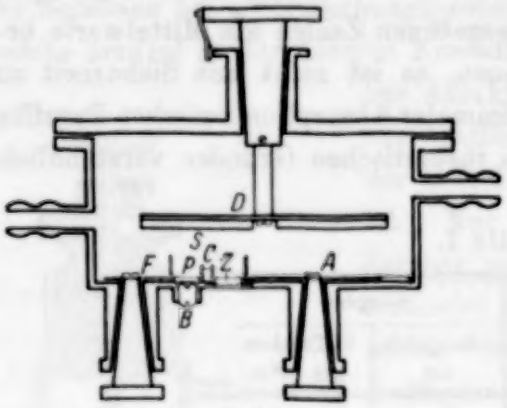


Fig. 2.

Die Vorteile der symmetrischen Anordnung mit ringförmiger Strahlungsquelle liegen besonders in dem hohen und dabei in verhältnismäßig engen Grenzen gehaltenen Winkel Φ zwischen α-Teilchenbahn und Flugrichtung der zur Beobachtung gelangenden Atomtrümmer, 140 bis 160°, im Mittel 150°, und außerdem in der beinah senkrechten Durchsetzung der Absorptionsglimmer (homogene Absorption). Die Nachteile sind die relativ kleine mit dieser Anordnung erreichbare geometrische Ausbeute und die Schwierigkeit, die Strahlungsquelle absolut seuchenfrei anzubringen, was besonders bei Versuchen mit Polonium als Strahlungsquelle nachteilig ist.

Eine bei manchen Messungen verwendete, unsymmetrische Anordnung ist in der Fig. 2 wiedergegeben. Hier liegen sowohl die Strahlungsquelle P, als auch der Szintillationsschirm Z, etwas versenkt in dem mehrere Millimeter dicken Messingboden des zylinderförmigen Apparates. Erstere ist hinter einer gut abgedichteten lochfreien Metallfolie, einer „Müllerfolie“ aus 1 μ Nickel angebracht, und der sehr kleine umgebende Raum kann gesondert von dem übrigen Versuchsgefäß evakuiert werden. Über der Strahlungsquelle spielt ein fächerförmiges Messingblech F mit ausgestanzten Löchern für Glimmerblättchen verschiedenen Absorptionsvermögens zur Bremsung bzw. vollständiger Abschirmung der α-Strahlung. Eine mit ähnlichen Löchern für Absorptionsglimmer versehene Kreisscheibe A aus

[1]) E. A. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **42**, 721, 1927

Messing spielt über dem Szintillationsschirm, trägt aber außerdem Quellen von α-Teilchen und „natürlichen“ H-Teilchen zum Zweck der Szintillationsdiagnose. Die Scheiben der zu untersuchenden Substanzen sind drei bis vier an Zahl auf einem drehbaren Träger befestigt und können abwechselnd in die zur Verbindungslinie Strahlungsquelle–Schirm symmetrischen Arbeitslage S eingestellt werden. Dabei ist der Abstand zwischen Substanz und Apparatboden so gewählt, daß der Winkel Φ im Minimum etwa 100^0 beträgt, aber für periphere Teile der Substanzscheibe auf mehr als 160^0 steigt. Eine dünne Scheidewand von einigen Millimetern Höhe zwischen Quelle und Schirm verhütet die Streuung von α-Teilchen unter zu kleinen Winkeln gegen Heliumatome, wenn man in diesem Gas arbeitet. Gegen eine Einstrahlung auf den Schirm aus anderen Apparatteilen als aus der zu untersuchenden Substanzscheibe dient eine den Primär- und Sekundärstrahlengang beschränkende brillenförmige Doppelblende C, die bei einigen Versuchen, bei denen sämtliche in Betracht kommenden Apparatteile mit Paraffin überzogen wurden, weggelassen werden konnte.

Die Vorteile dieser unsymmetrischen Anordnung sind außer seiner Seuchenfreiheit, die durch Abschirmung der α-Strahlung öfters festgestellt wurde, die relativ günstige geometrische Ausbeute, die allerdings nur sehr approximativ, wegen der großen Heterogenität des Winkels Φ, berechnet werden kann. Auch macht die größtenteils schiefe Durchsetzung der Absorptionsglimmer vor dem Schirm ein Aufnehmen von genauen Absorptionskurven unmöglich.

Weitere Versuche mit Radium C als Strahlungsquelle. Die Versuche mit RaC als Quelle der zertrümmernden α-Teilchen wurden überwiegend in der symmetrischen Anordnung mit einem einseitig aktivierten Ring aus Invarstahl als Strahlungsquelle ausgeführt. Die Hauptschwierigkeit war zunächst die radioaktive Verseuchung vom Präparat her zu vermeiden, weshalb dieses einer besonders sorgfältigen Entemanierung und Reinigung unterzogen werden mußte, ehe es in den Versuchsapparat eingebracht werden durfte (vgl. die Arbeit von E. A. W. Schmidt). Zu demselben Zweck erwies sich das Arbeiten in reinem Helium [1]) von Atmosphärendruck vorteilhaft, da stärkere Druckveränderungen im Versuchsapparat die Verbreitung von Spuren radioaktiven Materials begünstigen.

[1]) Ein größerer Heliumvorrat wurde uns seinerzeit aus Washington, U. S. Bureau of Mines, freundlichst zur Verfügung gestellt. Nach Verbrauch desselben ist neuerlich nach längerem Heliummangel dieser behoben durch Entgegenkommen seitens der Vereinigten Chem.-Fabriken, Kreidl, Heller & Co. in Wien.

Ein Umstand, der das Arbeiten mit Ra C als Strahlungsquelle außerordentlich erschwert, ist das durch seine γ-Strahlung hervorgerufene diffuse Leuchten des Schirmes, welches das Erfassen der lichtschwachen Szintillationen langsamer H-Teilchen stark beeinträchtigt, und zwar in einem während der Versuchsserie stark veränderlichen Grad, da die Sichtbarkeit der Szintillationen mit Abklingung der Präparatstärke, d. h. mit der Abnahme des Hintergrundleuchtens wesentlich verbessert wird. Wegen dieses Umstandes sind wir bald davon abgekommen, mit starken Ra C-Präparaten zu arbeiten und fanden somit die Ausbeute, auf Einheitsstärke der Strahlungsquelle umgerechnet, dadurch erhöht. Meistens war die Intensität bei Anfang der Zählungen 5 bis 10 mg Ra-äquivalent und nahm im Laufe des Versuches auf 1 mg oder noch weniger ab. Die Ausbutezahlen zeigen auch so eine steigende Tendenz und die Höchstwerte werden regelmäßig gegen Ende des Versuches erhalten. Wegen der kleineren Absolutzahlen sind aber diese Zählungen mit stark abgeklungenem Präparat aus anderen Gründen recht unsicher.

Auch bewirken zeitliche Schwankungen in der optischen Reizschwelle bei den verschiedenen Zählern eine gewisse Streuung der Werte, besonders wenn überwiegend langsame Teilchen gezählt werden, indem eine zuweilen größere, zuweilen kleinere Zahl von den vorhandenen, beinahe unsichtbaren Szintillationen mitgezählt wird. Das Mitteln über sämtliche bei jeder Absorptionsstufe gezählte Szintillationszahlen, vereinzelte ganz herausfallende Werte ausgenommen. gibt wohl ein richtiges Bild von dem allgemeinen Charakter der Reichweiteverteilung unter den Atomtrümmern, kann aber nicht auf einen höheren Genauigkeitsgrad Ansprüche erheben. Dazu kommt, daß schon kleine Veränderungen in der Versuchsanordnung oder in der Disposition der Zähler zu erheblichen Unterschieden zwischen den an verschiedenen Tagen ausgeführten Versuchsserien führen. Diese Verhältnisse werden am einfachsten durch einige Beispiele erläutert.

Die in Tabelle 2 wiedergegebene Versuchsserie wurde in einem symmetrischen Apparat älteren Typus mit Diamant auf Paraffinhintergrund als bestrahlter Substanz ausgeführt. Das Ra C-Präparat hatte am Anfang der Zählung eine Stärke von 5,8 mg, am Schluß 1,4 mg. Die als Mittelwerte aus den Zählungen bei verschiedenen Absorptionsstufen gefundenen Werte bilden eine gleichmäßig abnehmende Kurve, voll ausgezogen in der Fig. 3, deren Anfangswert bei minimaler Absorption [1]) etwa 60 H-Teilchen

[1]) Die minimale Absorption bestand aus ein bis zwei dünnen Aluminiumblättern zu je 1 mm Luftäquivalent zur Abschirmung des aus den bestrahlten Substanzen

pro Million α-Teilchen entspricht und bei der Absorption 3,3 cm schon auf weniger als $^1/_5$ dieses Wertes abgefallen ist. Nimmt man aber nur die gezählten Höchstwerte, gestrichelte Kurve in der Figur, so bilden diese auch eine gleichmäßig abnehmende Kurve mit einem wesentlich

Tabelle 2.

Absorption in Luft cm	H-Teilchen pro 10^6 α	
	Mittelwerte	Höchstwerte
0,3	59	112
1,3	37	56
2,3	18	34
3,3	9	23

steileren Verlauf im ersten Teile, wo der Anfangswert rund 100 pro Million α-Teilchen entsprechen würde. Ähnliche Kurven sind in großer Zahl mit diesem und mit anderen symmetrischen Anordnungen und mit RaC als Strahlungsquelle erhalten worden. Die allgemeine Form der Kurven war immer dieselbe, ein zuerst steil, dann mehr langsam verlaufender Abfall; die Zahl der Teilchen bei minimaler Absorption betrug immer ein Vielfaches von dem bei der Absorption 3 cm beobachteten Werte. Bei 6 cm Absorption waren im allgemeinen noch Szintillationen da, aber in zu kleiner Zahl, um zuverlässige Zählungen zu erlauben. Dagegen schwankten die Absolutzahlen von einer Versuchsserie zur anderen erheblich, besonders die bei minimaler Absorption beobachteten; im Mittel lagen die Anfangswerte um 60 pro Million α-Teilchen, doch wurden öfters erheblich größere Werte gefunden, besonders mit stark abgeklungenem Präparat, wo aber die Ausbeuteberechnung aus anderen Gründen recht unsicher war. Um diese unvermeidlichen, aber im Wesen der Beobachtungsmethode begründeten Schwankungen zu veranschaulichen, seien hier einige kürzlich aufgenommene Absorptionskurven mit

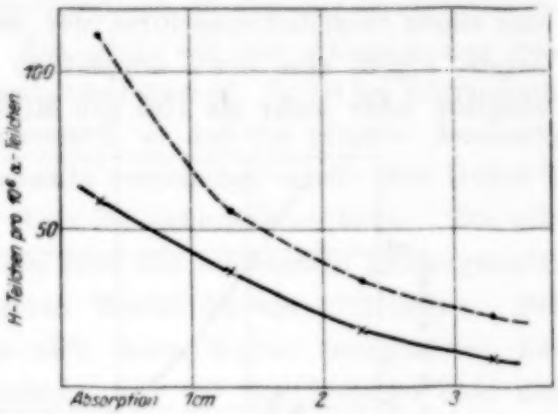


Fig. 3.

ausgehenden Lumineszenzlichtes, welches bei Versuchen mit Diamant besonders kräftig war. Dazu kam bei Versuchen in Helium die Absorption in diesem Gase mit 4 bis 5 mm Luftäquivalent.

Radium C und Heliumfüllung wiedergegeben, die mit demselben Apparat, mit Achesongraphit als Substanz, erhalten wurden, Fig. 4 und Tabelle 3.

Tabelle 3.

Absorption in Luft cm	H-Teilchen pro 10^6 α	Absorption in Luft cm	H-Teilchen pro 10^6 α	Absorption in Luft cm	H-Teilchen pro 10^6 α
0,8	54	0,6	51	0,6	120
1,5	25	1,7	25	1,7	60
2,2	16	2,7	17	2,7	33
4,5	5	4,8	9	3,9	19
—	—	—	—	5,7	15

Die beiden zuerst erhaltenen Kurven, voll ausgezogen in der Figur, welche in einer Zwischenzeit von drei Monaten aufgenommen wurden, stimmen sowohl der Form wie der Ausbeutezahl nach recht gut überein. Die dritte Kurve dagegen, punktiert in der Fig. 4 eingezeichnet, welche unter besonders guten Sichtbarkeitsverhältnissen erhalten wurde, mit sehr schwachem Präparat, bis zu weniger als $^1/_2$ mg Ra-äquivalent herunter, und einem Szintillationsschirm, der besonders wenig Hintergrundsleuchten zeigte, ergibt eine etwa doppelt so große Ausbeute bei minimaler Absorption oder mehr als 100 pro Million. Ähnliche hohe Ausbeutewerte

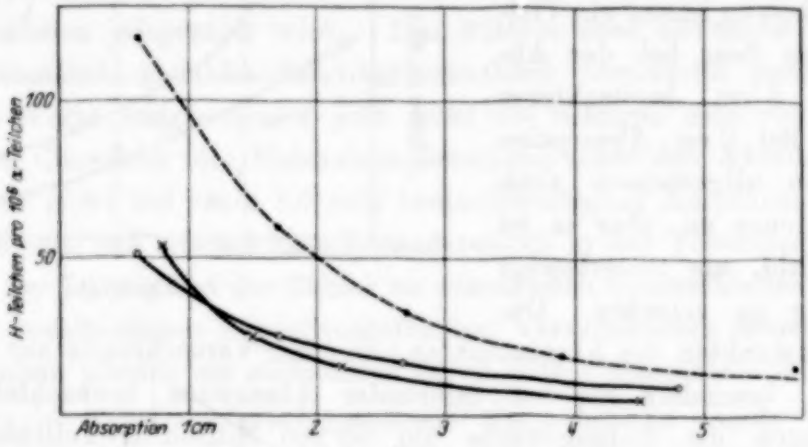


Fig. 4.

wurden nicht selten bei ganz kleiner Präparatstärke erhalten, sind aber deswegen als unsicher anzusehen.

Da jede Versuchsserie Vorbereitungen erforderte, welche eine tagelange Arbeit von mehreren Mitarbeitern nötig machte, und da außerdem die Zähler nicht mehr als ein paar Tage pro Woche beansprucht werden konnten, so ist es begreiflich, daß der Anhäufung eines größeren Beobachtungsmaterials aus praktischen Gründen gewisse Grenzen gesetzt

sind. Die Ergebnisse, obwohl qualitativ ausschlaggebend, sind nach quantitativer Richtung schwer zu verwerten. Sogar für die Ausbeute bei minimaler Absorption kann man nur einen sehr approximativen Wert angeben, der nach der Mehrzahl der Messungen 60 pro Million α-Teilchen bei etwa 0,5 cm Absorption beträgt, obwohl einige Messungsserien zu wesentlich höheren Werten führen würden. Jedenfalls kann die angegebene Zahl nur als ein unterer Grenzwert angesehen werden, der aller Wahrscheinlichkeit nach von noch ausstehenden exakteren Messungen erheblich übertroffen werden dürfte.

Auch Relativmessungen mit anderen Elementen wurden öfters ausgeführt. Diese zeigten im allgemeinen bei minimaler Absorption eine mit der Atomnummer des Elements steigende Ausbeute an H-Teilchen. So schwankte das Verhältnis zwischen Ausbeutezahlen mit metallischem Beryllium und Graphit unter diesen Bedingungen zwischen 60 und 80%. Zwischen Bor und Kohlenstoff war ein deutlicher Unterschied nicht feststellbar, während Aluminium eine Ausbeute gab, welche die aus Kohlenstoff erheblich übertraf. Bei diesem Vergleich wirkte das Hintergrundsleuchten des Szintillationsschirms, das auch mit der Atomnummer des bestrahlten Elements deutlich zunimmt, erschwerend. Es ist bei Aluminium ausgesprochen stärker als mit Kohlenstoff, so daß die relative Ausbeute zuungunsten des ersterwähnten Elements verschoben wird. Die früher[1]) angegebene Relation von 3:4 ist deshalb sicherlich zu hoch. Die mit stark abgeklungener Strahlungsquelle, also mit schwachem Hintergrundsleuchten ausgeführten Vergleiche geben Werte, die um 1:2 liegen. Bei höheren Absorptionen verschieben sich diese Werte zuungunsten des Kohlenstoffs besonders bei Aluminium, was auf der höheren Zahl der aus diesem Element erregten H-Strahlen größerer Reichweite beruht.

Zertrümmerungsversuche mit Polonium als Strahlungsquelle. Seitdem in diesem Institut E. A. W. Schmidt nachgewiesen hat[2]), daß auch α-Teilchen wesentlich kürzerer Reichweite als die aus RaC zertrümmernd auf Aluminiumatome einwirken, sind zahlreiche Versuche mit Polonium als Strahlungsquelle ausgeführt worden. Es bietet den großen Vorteil, daß es praktisch frei von durchdringender Strahlung ist und somit bei Versuchen nach der Szintillationsmethode den Schirmhintergrund beinahe ganz schwarz erscheinen läßt. Es zeigte sich bald, daß auch mit Kohlenstoff eine beträchtliche Ausbeute an H-Teilchen

[1]) H. Pettersson, Mitt. Ra-Inst. Nr. 168, 1924.
[2]) E. A. W. Schmidt, ebenda Nr. 178, 1925.

erhalten wird, falls man es der α-Strahlung eines genügend intensiven Poloniumpräparats aussetzt. Leider ist eine solche Strahlungsquelle nicht leicht herzustellen, da es sich um Tausende von statischen Einheiten Stromäquivalent handelt. Die Methodik, hochkonzentrierte Poloniumpräparate herzustellen, ist hauptsächlich durch Arbeiten von I. Curie[1]) entwickelt worden. Ein nach ihrem Verfahren im Institut du Radium gewonnenes hochkonzentriertes Präparat von 9,600 stat. Einh. wurde uns freundlichst von Mme Curie zur Verfügung gestellt. Seitdem sind auch in diesem Institut von Fräulein Dr. E. Rona hochkonzentrierte Poloniumpräparate hergestellt worden, wofür wir ihr zu großem Dank verpflichtet sind. Das Arbeiten mit Polonium als Strahlungsquelle bereitet allerdings Schwierigkeiten technischer Art, die noch nicht vollkommen behoben sind. Erstens ist die wirksame Aktivität der Poloniumstrahlungsquelle nicht einfach meßbar, anscheinend wegen einer mit der Zeit anwachsenden Abdeckung der aktiven Unterlage durch eine Oxydschicht, welche die Poloniumstrahlung teilweise abbremst. Dann bedingen Poloniumpräparate in erhöhtem Maße die Gefahr von Verseuchung durch Aggregatrückstoß während des Versuchs, da der aktive Beschlag bei weitem nicht so gut anhaftet wie bei den nach der Kondensationsmethode hergestellten RaC-Präparaten, so daß man im allgemeinen mit einer dünnen Folie als Verseuchungsschutz vor dem Präparat dieses in einer gesonderten Abteilung des Versuchsgefäßes anbringen muß. Schließlich erfordert die immerhin nicht sehr große Präparatstärke eine Versuchsanordnung mit möglichst guter Ausnutzung von sowohl der Primär- als der Sekundärstrahlung, was andererseits nur unter Verzicht auf höhere Winkelhomogenität erreichbar ist. Nach zahlreichen Versuchen unter Verwendung eines mit Polonium aktivierten Goldringes als Strahlungsquelle in der symmetrischen Versuchsanordnung, die öfters durch starke und schwer entfernbare Verseuchung verschiedener Apparatteile gestört waren, wurde die oben erwähnte unsymmetrische Anordnung (Fig. 2) verwendet. Das Curiepräparat, welches damals eine Stärke von rund 6000 stat. Einh. besaß, also pro Sekunde ebenso viele α-Teilchen, wie 4,2 mg Ra allseitig ausstrahlte, wurde unter einer Müllerfolie[2]) von 1 μ Nickel angebracht. Die Substanzscheibe, weiße Diamantsplitter auf einer Paraffinunterlage, wurde in einem vertikalen Abstand über den Apparatboden von 7 mm angebracht, so daß der Winkel Φ zwischen α-Strahl

[1]) I. Curie, Journ. chim. phys. **22**, 471, 1925.

[2]) Für die Vermittlung von nach seiner Methode hergestellten dünnen Metallfolien sind wir Herrn Regierungsrat Dr. C. Müller dankbar.

und H-Strahl im Minimum etwa 100° betrug. Das Versuchsgefäß wurde bis auf wenige Millimeter Luft evakuiert. Durch mehrmaliges Zudecken der Strahlungsquelle mit α-undurchlässigem Glimmer während der Versuchsreihen wurde festgestellt, daß die Anordnung unverseucht blieb.

Es wurden fünf Versuchsserien mit dieser Anordnung ausgeführt, wo sämtliche Einzelheiten unverändert blieben. Die bei den verschiedenen Absorptionswerten gefundenen Mittelwerte aus zahlreichen, relativ mäßig streuenden Beobachtungen sind in der Tabelle 4 wiedergegeben. Wie

Tabelle 4.

Absorption in Luft cm	Zahl der pro Minute gezählten H-Teilchen					Mittelwerte
	1	2	3	4	5	
0,2	38	56	48	42	51	45
0,8	28	19	19	23	29	24
1,9	13	14	11	13	11	12
2,9	8	3	4	9	8	6
3,8	5	0	1	0	0	1

man sieht, stimmen die an verschiedenen Tagen aufgenommenen Werte im allgemeinen gut überein: am meisten streuen die bei der Absorption 0,8 cm gefundenen Werte. Die letzte Vertikalreihe der Tabelle gibt die aus sämtlichen Messungsserien berechneten Generalmittelwerte wieder. Besonders deutlich kommt der steile Abfall zwischen den beiden ersten Absorptionswerten zum Ausdruck, der auf eine Gruppe zahlreicher Teilchen ganz kurzer Reichweite deutet. Die Tabelle zeigt jedenfalls, daß unter den gegebenen Versuchsbedingungen, begünstigt durch den beinahe vollständig dunklen Hintergrund des Szintillationsschirms, die Zählungen der Atomtrümmer aus Kohlenstoff mit Polonium als Strahlungsquelle reproduzierbar sind. Dagegen macht aber die schräge Durchsetzung der meisten H-Teilchen durch die verwendete Glimmerabsorption die dortselbst bewirkte Reichweiteverkleinerung recht ungleichmäßig. Die in der Tabelle angegebenen Absorptionswerte beziehen sich auf senkrechte Inzidenz, sind also Minimalwerte, welche für die Mehrzahl der Atomtrümmer erheblich, im Mittel um etwa ein Drittel überschritten wird. Eine entsprechende Erhöhung kommt auch für die Absorption in der Substanzschicht selbst, für die in einiger Tiefe unter der Oberfläche erregten H-Teilchen, in Betracht. Der erste Teil des Abfalles wird

durch diesen Umstand am wenigsten beeinflußt. Absorptionskurven im strengeren Sinne kann man jedenfalls mit dieser Anordnung nicht erhalten und die gegebene Kurve hat deswegen auch einen mehr beschreibenden Charakter.

Wegen der früher erwähnten Asymmetrie der Anordnung ist eine Ausbeuteberechnung nur angenähert ausführbar, da der ausgenutzte Raumwinkel sowohl der Primär- wie der Sekundärstrahlung für verschiedene Teile der Substanzscheibe beträchtliche Unterschiede aufweist. Dazu kommt noch die erwähnte Unsicherheit in der effektiven Stärke des Poloniumpräparats. Vorsichtig gerechnet wären die pro Minute gezählten Szintillationen mit dem Faktor 1,2 zu multiplizieren, so daß die Ausbeute bei minimaler Absorption rund 55 pro Million einfallenden α-Teilchen entspricht. Dabei wirkt die erhöhte Absorption in der Substanz für einen beträchtlichen Teil der H-Teilchen im Vergleich mit den Verhältnissen im Ringapparat auf diesen Wert herabsetzend. Jedenfalls zeigen diese Versuche, daß auch mit α-Teilchen aus Polonium eine beträchtliche Ausbeute an H-Teilchen aus Kohlenstoff in reinster Form erhalten wird. Da nun die Atomtrümmer aus Kohlenstoff größtenteils Reichweiten kleiner als einige Zentimeter besitzen, so ist es begreiflich, daß nur von einem α-Teilchen in den ersten Zentimetern seiner Flugbahn in der Substanzscheibe losgerissenen H-Teilchen in merkbarer Zahl wieder austreten können und zur Beobachtung gelangen. Es ist deshalb nicht zu erwarten, daß auch mit viel tiefer eindringenden α-Teilchen, wie mit den aus RaC, wesentlich höhere Ausbeutezahlen erhalten werden können als mit den langsameren Teilchen aus Polonium. Ob die mit ganz schwachen RaC-Strahlungsquellen erhaltenen höheren Ausbeutewerte im symmetrischen Apparat auf eine größere Zertrümmerungsfähigkeit dieser Teilchen gegenüber den von Polonium hinweist, läßt sich mit Rücksicht auf die beträchtliche Unsicherheit beider Ausbeutezahlen nicht entscheiden.

Aus den Versuchen mit Polonium kann man mit Bestimmtheit schließen, daß die untere Grenze der Geschwindigkeit von noch zertrümmerungsfähigen α-Teilchen bei Kohlenstoff einer Reichweite von weit unter 3 cm entsprechen muß[1]).

[1]) In letzterer Zeit ist es Holoubek gelungen, photographische Aufnahmen von H-Bahnspuren aus zertrümmertem Kohlenstoffatom zu erhalten, wobei die Reichweite der auftreffenden α-Teilchen aus einem Poloniumpräparat mittels Glimmerabsorption auf 2,2 cm und weniger herabgesetzt wurde. Vgl. folgende Abhandlung.

Versuche nach anderen Methoden. Die für die Szintillationsmethode kennzeichnende Schwierigkeit, Atomtrümmer kürzerer Reichweite sicher zu erfassen, macht es besonders bei Kohlenstoff wichtig, die Ergebnisse nach anderen, unabhängigen Methoden nachzuprüfen. In dieser Absicht wurden schon in einem frühen Stadium unserer Untersuchungen Versuche gemacht, die übrigen drei Hauptmethoden zum Nachweis schneller Korpuskularstrahlen, die Wilsonmethode, die Ionisationsmethode und die photographische Methode den besonderen Schwierigkeiten, welche mit Beobachtungen an Atomtrümmern verbunden sind, anzupassen.

Nach der Wilsonmethode, die bisher nur von Blackett [1]) sowie von Harkins und Shadduck [2]) für diesen Zweck verwendet wurde, allerdings in einer sehr mühsamen und außerordentlich wenige H-Bahnspuren ergebenden Form, ist es nunmehr durch Arbeiten hier in Wien von Herrn R. Holoubek gelungen, Bahnspuren von Atomtrümmern aus verschiedenen Elementen in größerer Zahl bequem sichtbar zu machen. Da Holoubek in dem folgenden Aufsatz über seine Arbeitsmethode und die zurzeit damit gewonnenen Resultate selbst berichten wird, genügt es, auf diese Arbeit hinzuweisen. Nur soviel soll hier hervorgehoben werden, daß es ihm unter Versuchsbedingungen, die jede andere Herkunft der Teilchen als aus zertrümmerten C-Atomen ausschließen, gelungen ist, unzweideutige H-Bahnen aus Kohlenstoff in reinster Form visuell und photographisch zu beobachten und zu zählen. Es ist somit für die vorher mittels Szintillationszählungen gefundenen Resultate eine wertvolle Stütze gewonnen. Was die quantitativen Ergebnisse nach der Wilsonmethode betrifft, so ist die, zunächst nur recht ungenau bestimmbare Ausbeute an Atomtrümmern mit den oben zitierten Werten durchaus verträglich. Auch für die Aufnahme von Absorptionskurven mit Atomtrümmern ist die Anordnung von Holoubek verwendbar und sie wird zurzeit in ihrer letzten, vollkommen einwandfreien Form dazu gebraucht. Zunächst soll sie auch für eine weitere Bestätigung der nach der Szintillationsmethode hier entdeckten Zertrümmerbarkeit anderer Elemente benutzt werden.

Versuche nach der Ionisationsmethode wurden hier in Wien vor mehr als zwei Jahren von Herrn N. Kreidl unter Verwendung eines Geigerschen Spitzenzählers und Verstärkerröhre angefangen, und zwar in Kombination mit der „retrograden“ Beobachtungsmethode mit ringförmiger

[1]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 349, 1925.
[2]) W. D. Harkins und H. A. Shadduck, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 707, 1926.

Poloniumstrahlungsquelle. Die Resultate sind durchaus verträglich mit der Annahme, daß eine beträchtliche Zahl von H-Teilchen kurzer Reichweite aus bestrahltem Kohlenstoff ebenso wie aus anderen Elementen emittiert werden, doch bedeutet eine gleichzeitig anwesende Strahlung anderer Art eine schwer zu beseitigende Störung, welche wegen der Relaiswirkung der Stoßionisation sich nicht eindeutig von den H-Strahlen unterscheiden läßt. Größere Aussichten auf Erfolg bietet eine neuerlich in diesem Institut von G. Ortner und G. Stetter[1]) ausgearbeitete Anordnung zur Hörbarmachung der H-Strahlen mittels einer Zählkammer ohne Stoßionisation, welche demnächst zur Hörbarmachung von Atomtrümmern verwendet werden soll.

Photographische Bahnspuren der Atomtrümmer aus Kohlenstoff. Der Nachweis einer Einwirkung von H-Teilchen auf die photographische Platte wurde zuerst von Fräulein Dr. Marietta Blau

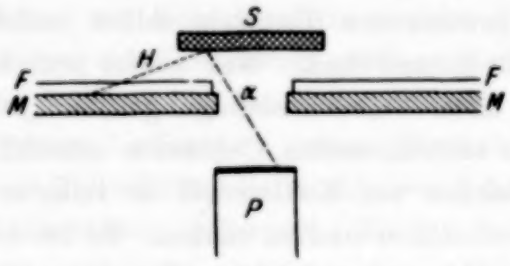


Fig. 5.

sowohl mit „natürlichen" H-Teilchen aus Paraffin als auch mit Atomtrümmern aus Aluminium erbracht[2]). Mit Kohlenstoff kann man wegen der wesentlich kürzeren Reichweite der meisten Atomtrümmer nicht die bei Aluminium verwendete „direkte" Methode benutzen. M. Blau hat daher im letzten Jahre eine noch nicht abgeschlossene Serie von Versuchen durchgeführt, um die Atomtrümmer aus Kohlenstoff nach der retrograden Methode photographisch nachzuweisen, worüber ich hier mit ihrem Einverständnis einiges mitteilen kann.

Die Versuchsanordnung, welche sich am besten bewährte, ist in der Fig. 5 wiedergegeben. Der flache Boden *MM* einer zylindrischen Messingdose von 7 cm Durchmesser und 4 cm Höhe dient als Unterlage für den photographischen Film *FF*, einenwenig lichtempfindlichen Agfa-Röntgen-

[1]) G. Ortner und G. Stetter, Phys. ZS. **28**, 70, 1927.
[2]) M. Blau, Mitt. Ra-Inst. Nr. 179, 1925; ZS. f. Phys. **34**, 285, 1925.

Zahnfilm. Er wird von vier kleinen Stiften an seinen Ecken ausgespannt gehalten, so daß ein in seiner Mitte gestanztes Loch von 1 oder 1,5 mm Durchmesser genau zentriert über ein 1 mm weites Loch, das durch eine Aluminiumblende auf 0,6 mm beschränkt ist, im Apparatboden kommt. Letzteres wird außen mit einem dünnen Glimmerblatt luftdicht verschlossen, durch das die α-Strahlung von einem beinahe punktförmigen Poloniumpräparat P dringt und auf ein kleines Scheibchen aus reinem, gut entgastem Graphit S fällt. Dieses ist in nur 1 mm Vertikalabstand oberhalb der nach oben gekehrten lichtempfindlichen Seite des Films angebracht, so daß die ausgelösten Atomtrümmer in der nächsten Umgebung des Loches mehr oder weniger schräg in die Emulsionsschicht einfallen können. Da auch vom Graphit unter intensiver α-Bestrahlung ein schwaches Lumineszenzlicht ausgeht, wurde unmittelbar vor dem Film ein Lichtschutz aus doppeltem Aluminiumblatt angebracht, worin ein gut zentriertes Loch den unbehinderten Durchgang der α-Teilchen gestattete. Die Strahlungsquelle, die Endfläche eines 0,8 mm starken Palladiumdrahtes, war durch Destillation im Wasserstoffstrom mit einer Poloniummenge belegt, deren Aktivität bei den verschiedenen Versuchen zwischen 100 und 500 stat. Einh. wechselte. Die restliche Reichweite der auf den Graphit einfallenden α-Teilchen betrug 3 bis 3,3 cm, ihre Zahl schwankte mit der Präparatstärke und der Ausblendung zwischen 10000 und 70000 pro Sekunde.

Die nach ein- bis mehrtägiger Exposition entwickelten Filme zeigen unter dem Mikroskop, außerhalb eines 0,1 bis 0,2 mm breiten schwärzeren Ringes am Lochrand, durch die mechanische Verletzung der Emulsionsschicht beim Stanzen verursacht, eine zuerst sehr große, mit zunehmender Entfernung vom Zentrum rasch abnehmender Zahl von schwarzen Punkten. Erst in einem Abstand von 0,5 mm vom Lochrand konnte nach Punktreihen gesucht werden, welche auch mit einer von 3 bis 8 wechselnden Zahl vorkamen und sowohl durch ihre radiale Orientierung wie besonders durch ihre Neigung gegen die Oberfläche des Films sich von durch Zufall geradlinig gelegenen Einzelpunkten unterscheiden. Fig. 6a gibt eine Mikrophotographie unter 45facher Vergrößerung von einem Teil des Loches mit nächster Umgebung wieder, während Fig. 6b ein etwas weiter vom Loche entferntes Detail desselben Films zeigt unter 180facher Vergrößerung, wo mehrere Punktreihen sichtbar sind. Der Ausdehnung der Graphitfläche entsprechend können noch Punktreihen, die einen Winkel von etwa 50° miteinander einschließen, dem Kohlenstoff entstammen. Die Länge der Punktreihen entspricht einer Reich-

weite in Luft von 1 bis 1,5 cm für die kürzesten noch nachweisbaren Reihen, während die längsten Reichweiten von über 4 cm entsprechen. Dazu kommt noch die Absorption in dem Lichtschutz und in der

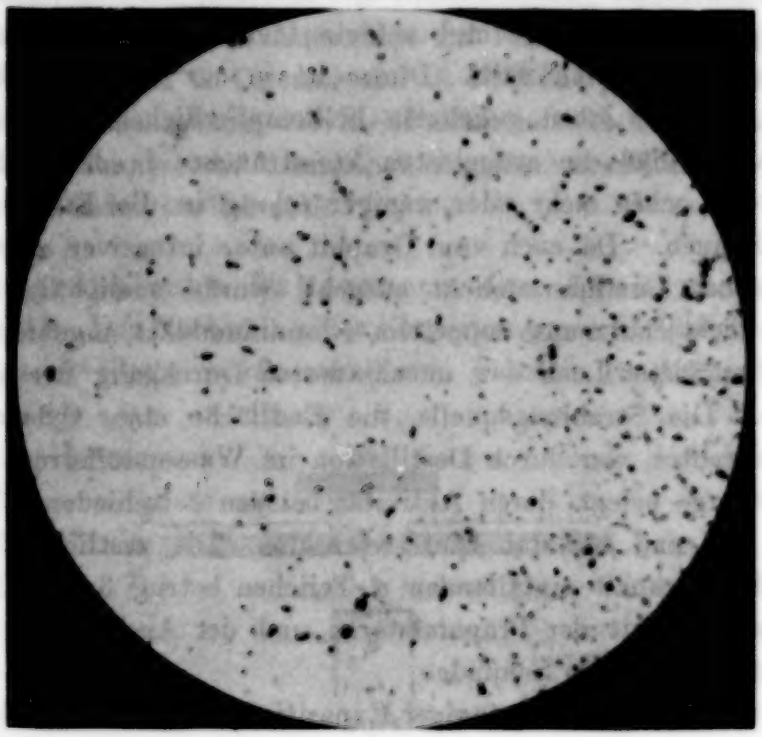


Fig. 6b.

Fig. 6a.

Kohlenstoffschicht selbst, beide durch schräge Durchsetzung wesentlich vergrößert.

Die beiden Photographien entstammen einem Versuch, wo eine Luftschicht von 1 mm Dicke zwischen Film und Graphit lag. Aus geo-

metrischen Gründen war der Teil davon, woraus eventuell Stickstofftrümmer mit merkbarer Neigung gegen die Filmoberfläche herausfliegen könnten, nur mit einem Bruchteil eines Millimeters reinen Stickstoffs äquivalent. Außerdem haben auch Versuche mit evakuiertem Versuchsgefäß zu ähnlichen Aufnahmen mit deutlichen Punktreihen geführt.

Daß die gefundenen Punktreihen von H-Teilchen aus zertrümmerten Kohlenstoffatomen verursacht wurden, ist kaum zu bezweifeln, da natürliche H-Teilchen durch die Geometrie der Versuchsanordnung ausgeschlossen sind und die außerordentlich wenigen unter so großen Winkeln gestreuten α-Teilchen viel zu kurze Reichweite haben müßten, um ähnliche Punktreihen zu verursachen, und schließlich durch die α-Bestrahlung aus dem Kohlenstoff ausgelöste Sekundärelektronen keine Punktreihen ergeben können. Dagegen ist der Ursprung der viel zahlreicheren um das Loch angehäuften Einzelpunkte nicht sicher zu entscheiden. Versuche mit einem Glimmerblatt von 3,8 cm Luftäquivalent zwischen Substanzscheibe und Lichtschutz ergaben eine Reduktion der Punktzahl auf einen Bruchteil, der nur wenig größer war als der Wert ohne α-Bestrahlung. Die Hauptmenge der Punkte muß also von einer leicht absorbierbaren Strahlung hervorgerufen werden und nicht von Lumineszenzlicht, das möglicherweise den Lichtschutz durchdringen könnte. Ebenso beweisen Versuche ohne Graphitscheibchen, daß die Punkte, wenigstens größtenteils, nicht der Einwirkung einer möglicherweise spurenweise vorhandenen durchdringenden Strahlung aus dem Poloniumpräparat entstammen können. Die wahrscheinlichste Deutung der Einzelpunkte erscheint, sie auf eine zahlreiche Gruppe von langsamen Atomtrümmern aus Kohlenstoff zurückzuführen, auf dieselben, welche bei den Szintillationszählungen als sehr schwache Szintillationen wahrgenommen werden und die wegen ihrer kurzen Reichweite nur ein bis zwei Bromsilberkörner reduzierbar machen. Eine allerdings nur grob ausführbare Ausbeuteberechnung widerspricht nicht dieser Deutungsmöglichkeit. Als einzige alternative Erklärung käme die photographische Wirkung einer relativ weichen Sekundärstrahlung aus dem α-bestrahlten Kohlenstoff in Betracht; die gewöhnliche δ-Strahlung könnte aber wegen ihrer viel zu kurzen Reichweite nicht zur Geltung kommen. Obschon uns die letzterwähnte Deutung recht unwahrscheinlich vorkommt, läßt sie sich zurzeit nicht endgültig abweisen. Versuche, diese langsamen Elektronen magnetisch abzulenken oder durch ein elektrisches Gegenfeld zurückzuhalten, lassen sich mit den kurzen, von Ausbeute-

gründen bedingten Abständen bei der verwendeten Anordnung nicht ausführen.

Die Versuche, welche technisch schwierig und sehr zeitraubend sind, werden weitergeführt, um die Provenienz der Einzelpunkte womöglich sicherzustellen. Schon das vorliegende Versuchsmaterial spricht aber entschieden zugunsten der Zertrümmerbarkeit des Kohlenstoffatoms, um so mehr, als mit Aluminium anstatt Graphit ganz ähnliche, nur im allgemeinen längere Punktreihen erhalten wurden.

Diskussion der Versuchsergebnisse. Es erscheint zunächst erwünscht, auf die Fehlerquellen, die möglicherweise eine Fälschung der oben mitgeteilten Versuchsergebnisse herbeiführen könnten, etwas näher einzugehen.

Der Verseuchung, d. h. dem Auftreten von Szintillationen, verursacht durch primäre α-Teilchen aus losgerissenen Fragmenten des aktiven Beschlags oder aus Spuren von Emanation, entgeht man am sichersten durch geeignete Vorbehandlung der Strahlungsquelle (vergleiche den folgenden Aufsatz von E. A. W. Schmidt). Versuche mit nach der Kondensationsmethode hergestellten RaC-Präparaten in Helium, unter Gleichdruck eingeleitet, geben minimale Verseuchung. Unsere meisten durch diese Fehlerquelle vereitelten Versuchsserien rühren aus einer Zeit her, wo wir wegen Mangel an Helium nur bei Tiefdruck arbeiten konnten. Um etwaige Verseuchung feststellen zu können, wurde die Strahlungsquelle öfters während der Zählung zugedeckt. Die dabei gezählten Szintillationen, „natürliche“ Szintillationen der Schirmsubstanz einbegriffen, durften nicht mehr als höchstens ein paar pro Zählperiode betragen und wurden von den mit unbehinderter α-Strahlung gefundenen Werten abgezogen. Bei den kleineren Absorptionen betrug diese Korrektion nur einen geringen Bruchteil der Gesamtzahl, bei höheren Absorptionen, d. h. kleiner Teilchenzahl, war sie von relativ größerer Bedeutung und macht den Verlauf der Absorptionskurven gegen ihr oberes Ende relativ weniger sicher. Versuchsprotokolle, die eine beträchtlichere Verseuchung aufwiesen, wurden nicht berücksichtigt.

Da die Cambridger Forscher, welche anscheinend ohne die Möglichkeit, eine Verseuchungsprobe einzuschalten, arbeiteten, die Abtrennung der Strahlungsquelle mittels einer dünnen Folie empfehlen, wurden auch mit Radium C solche Versuche gemacht, bei denen das ringförmige Präparat außerhalb eines besonders dafür konstruierten symmetrischen Apparates,

von dem Apparatinnern durch ein dünnes Glimmerblatt getrennt, angebracht war. Die etwas verwickelte Konstruktion dieses Apparates machte eine verläßliche Ausbeuteberechnung undurchführbar. Qualitativ stimmten aber die Ergebnisse vollkommen mit denen überein, bei welchen der RaC-Ring im Versuchsgefäß selbst angebracht wurde. Außerdem wurden die erwähnten Versuche mit Poloniüm als Strahlungsquelle auch mit Verseuchungsschutz ausgeführt und ergaben durchweg die zu erwartende Menge von H-Teilchen.

Die Möglichkeit einer Verwechslung von H- und α-Szintillationen ist von uns immer berücksichtigt worden. Die für ihre Unterscheidung verwendete Methodik ist in der vorangehenden Arbeit erörtert worden. Es soll hier nur etwas ausführlicher auf einen Umstand hingewiesen werden, der eine derartige Verwechslung eben bei Untersuchungen mit Kohlenstoff nach der retrograden Methode höchst unwahrscheinlich macht. Es beträgt nämlich nach der Streuungstheorie von Rutherford-Darwin die maximale Reichweite der an der äußersten Oberfläche einer Kohlenstoffschicht um 150° gestreuten α-Teilchen nur 14 % von ihrer Reichweite vor der Streuung, also mit Polonium als Strahlungsquelle knapp 0,6 cm, mit Radium C knapp 1 cm. Nach derselben Theorie berechnet man ferner die Zahl der im Innern einer Kohlenstoffschicht unter 150° gestreuten α-Teilchen, welche, noch aus der Oberfläche herauskommend, auf eine Schirmfläche von 10 mm² Größe in einem Abstand von 25 mm, wie bei unseren Versuchen, auftreffen zu 1.5 bzw. 3 pro 10^9 einfallenden α-Teilchen [1]). Dabei ist die diese Zahlen wesentlich herabsetzende „Taylorstreuung“ gegen Ende der Reichweite noch nicht berücksichtigt worden. Falls dieser Effekt ebenso wie die äußere, von den gestreuten Teilchen, ehe sie an den Szintillationsschirm gelangen, noch zu durchsetzende Absorption in Rechnung gezogen wird, findet man mit beiden Strahlungsquellen einen theoretischen Wert für die zu erwartende Zahl beobachtbarer Streuteilchen von rund 1 pro 10^9. Eine so kleine Ausbeute ließe sich bei unserer Versuchsanordnung überhaupt nicht wahrnehmen und ist jedenfalls um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die Zahl der bei minimaler Absorption beobachteten H-Teilchen aus Kohlenstoff. Eine Komplikation seitens reflektierter α-Teilchen wäre somit bei unseren Versuchen ausgeschlossen, sogar bei der kleinsten Absorption, wo Zählungen ausgeführt wurden. Bei den Versuchen von

[1]) Für Einzelheiten betreffs der Berechnung vgl. „Atomzertrümmerung“ S. 102.

G. Stetter, wo erstens der Ablenkungswinkel bedeutend kleiner, zweitens, und vor allem die einfallende α-Strahlung nicht von homogener Geschwindigkeit war, sondern zu einem Hauptteil aus Teilchen kleiner und kleinster Reichweite bestand, liegen die Verhältnisse wesentlich anders, was das Überwiegen der α-Teilchen an Zahl bei seinen Versuchen erklärt. Es erscheint nicht ganz verständlich, warum bei den Cambridger Versuchen die Beobachtungen mit Kohlenstoff nicht unter eine Absorptionsgrenze, wo Streuteilchen mit der theoretisch berechneten maximalen Reichweite eben auftreten könnten, ausgedehnt wurden. Eben auf Grund der in Cambridge entwickelten Streuungstheorie müßte man erwarten, daß die Zahl der Streuteilchen bis zu noch kleineren Absorptionen herab zu gering sein muß, um auch mit den dortselbst erreichbaren, viel günstigeren Ausbeuteverhältnissen störend zu wirken.

Was die Möglichkeit eines Vorhandenseins von gestreuten α-Teilchen größerer Reichweite, als nach der Stoßgleichung berechnet, betrifft, so könnte sie ohne Entwicklung beträchtlicher Mengen nuklearer Energie nicht vorkommen, was wiederum mit einer Kernumwandlung bei Kohlenstoff gleichbedeutend wäre.

Daß die beobachteten Szintillationen von H-Teilchen anderer Herkunft als aus zertrümmerten Kohlenstoffkernen sein könnten, ist schon durch die geometrischen Verhältnisse der Versuchsanordnung ausgeschlossen. Sogar grobe Verunreinigungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff oder einer Wasserhaut auf dessen Oberfläche hätte nicht zu durch Stoßwirkung allein in Bewegung gesetzten „natürlichen“ H-Teilchen Veranlassung geben können, da der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahlrichtung nirgends weniger als 90^0 betrug. Am besten wird übrigens dies durch die am Anfang erwähnten Versuche mit Paraffin und Graphit als bestrahlte Substanzen erläutert. Was Verunreinigungen des Kohlenstoffs mit anderen zertrümmerbaren Elementen betrifft, so müßten dieselben wenigstens von der Größe 25 Gewichtsprozent gewesen sein, um den beobachteten Effekt beispielsweise auf vorhandenen Stickstoff oder Aluminium zurückführen zu können. Da Versuche mit Paraffin, Graphit oder weißem Diamant ganz ähnliche Resultate ergaben, und auch die Entgasung des Graphits vor dem Versuch bei Rotglut im Vakuum sich als wirkungslos erwies, so ist diese Fehlerquelle ebenso irrelevant wie die vorher erwähnten. Was schließlich den Inhalt des Gasraums bei den Versuchen betrifft, so war die durchstrahlte Luftschicht,

aus welcher Stickstofftrümmer zum Schirm gelangen konnten, bei den Versuchen unter Tiefdruck mit höchstens einem Bruchteil eines Millimeters Stickstoff von Normaldruck äquivalent. Bei den Versuchen in Helium wurde dieses Gas durch mehrmaliges Durchleiten über mit flüssiger Luft gekühlter Kokoskohle gereinigt, ein Verfahren, das, nach gesonderten Dichtigkeitsbestimmungen zu beurteilen, Luftverunreinigungen von höchstens 1,5 % zurückläßt. Eine Zertrümmerung des Heliumatoms bzw. des α-Teilchens selbst wird aus theoretischen Gründen und auch erfahrungsgemäß allgemein abgelehnt, während eine Streuung von α-Teilchen gegen Heliumkerne im Gasraum unter den herrschenden Versuchsbedingungen nur eine verschwindend kleine Zahl von Streuteilchen sehr kurzer Reichweite verursachen könnte.

Die Art der Atomtrümmer aus Kohlenstoff. Daß die in den oben geschilderten Versuchen gezählten Szintillationen tatsächlich von aus dem Kohlenstoff losgerissenen Teilchen erregt wurden, ist somit sichergestellt. Es fragt sich aber dann, ob diese Teilchen mit Bestimmtheit als schnell bewegte Wasserstoffkerne anzusehen sind, oder ob andere Korpuskeln in Betracht kommen können. Wenn man vorerst die Möglichkeit ablehnt, daß Elektronen von so relativ kleiner Geschwindigkeit individuell sichtbare Szintillationen erregen können, so bleiben nur zwei Möglichkeiten offen: entweder sind die Teilchen Wasserstoffkerne oder sie sind die Kerne einer früher unbekannten Atomart mit einer Masse zwischen der von Wasserstoff und der von Helium. Eine Entscheidung war nur durch eine exakte und einwandfreie Massenbestimmung dieser unbekannten Teilchen möglich. Seitdem durch mehrjährige Arbeit von G. Stetter die außerordentlich großen experimentellen Schwierigkeiten, ein Massenspektroskop mit genügendem Auflösungsvermögen für so steife und seltene Korpuskularstrahlen zu konstruieren, glücklich überwunden waren, stand der Weg zu einem derartigen experimentum crucis offen. Stetter hat auch kürzlich seine Apparatur für Versuche mit Kohlenstoff verwendet und damit e/m-Kurven aufgenommen, deren Maximum auf einige Prozente genau mit der für „natürliche“ H-Teilchen geltenden Lage übereinstimmt, womit die Abspaltung von Protonen aus dem Kohlenstoffkern endgültig bewiesen ist. Wegen Einzelheiten wird auf seine in dieser Zeitschrift folgende Arbeit hingewiesen.

Allerdings ist damit nicht bewiesen, daß nicht auch Atomtrümmer anderer Art bei dem Abbau des Kohlenstoffkernes mit entstehen können. Versuche von Stetter, Teilchen von der Ladung 0, also „Neutronen“ zu

finden, verliefen ergebnislos. Gebilde von der Masse 2 würden, falls sie die Ladung + 1 hätten, mit den α-Teilchen, falls ihnen die Ladung + 2 zukommt, ein theoretisch schwer denkbarer Fall, mit den H-Teilchen gehen, wären also im Massenspektroskop nicht getrennt beobachtbar. Dagegen wären Teilchen von der Masse 3 mit einfacher oder doppelter Ladung sowohl von H- als α-Teilchen trennbar. Das Vorhandensein deutlicher Minima in den e/m-Kurven von Stetter zwischen den Maxima für H- und α-Teilchen beweist, daß die Zahl der möglicherweise mitauftretenden Teilchen von Ladung + 2 und Masse 3 jedenfalls bedeutend kleiner als die von den H-Teilchen selbst sein muß.

Daß schließlich sekundäre α-Teilchen, d. h. aus dem Kohlenstoffkern losgerissene Heliumkerne mitauftreten können, ist nicht von vornherein von der Hand zu weisen. Jedenfalls zeigen unsere Versuche, daß solche Teilchen mit mehr als 1 cm Reichweite nicht oder nur in relativ sehr kleiner Zahl vorhanden waren. Denkbar ist andererseits, daß unter den sehr lichtschwachen Szintillationen, die bei minimaler Absorption und günstigen Sichtbarkeitsverhältnissen beobachtet wurden, eine Zahl von α-Teilchen sehr kleiner Reichweite vorkommt, welche sich nicht von den H-Teilchen unterscheiden lassen. Verläuft die Zertrümmerung beim Kohlenstoffkern analog wie beim Stickstoffkern, d. h. bleibt das zertrümmernde α-Teilchen selbst an dem getroffenen Kern hängen, so wäre eine spätere Reemission dieses α-Teilchens von dem Losreißen eines im Kohlenstoffkern evtl. befindlichen präformierten Heliumkernes nicht zu unterscheiden. Die Emission eines sekundären α-Teilchens nach rückwärts mit beobachtbarer Geschwindigkeit unter gleichzeitiger Streuung des primären α-Teilchens, erscheint aus energetischen Gründen nicht wahrscheinlich.

Zusammenfassend können wir als Resultat der vorliegenden Versuchsergebnisse mit Bestimmtheit sagen, daß die beobachteten Atomtrümmer aus Kohlenstoff, wenigstens größtenteils, Wasserstoffkerne sind. Für die Möglichkeit eines Mitauftretens von Atomtrümmern anderer Masse liegen zurzeit keine sicheren Anhaltspunkte vor.

Theoretische Erwägungen. Um eine Theorie der Zertrümmerung des Kohlenstoffkernes aufstellen zu können, wäre ein Beobachtungsmaterial von der Art, wie es die Streuungsversuche von Geiger und Marsden als Unterlage für die Rutherfordsche Kernhypothese brachten, erforderlich. Man müßte durch genaue Messungen die Zahl aber dazu noch die Reich-

weite der Atomtrümmer als Funktion der Reichweite der zertrümmernden α-Teilchen und der Winkel Φ zwischen ihrer Flugrichtung und der von den Atomtrümmern selbst bestimmen. Ob ein solches Beobachtungsmaterial unter Verwendung der bisher entwickelten Methoden überhaupt erreichbar ist, erscheint mehr als fraglich. Die hier erwähnten Versuche haben einen bescheideneren Zweck gehabt und ihre Resultate gehen über die qualitative Feststellung der Zertrümmerbarkeit des Kohlenstoffatomes kaum hinaus. Damit ist keine Theorie zu machen. Einige Folgerungen von gewissem Interesse lassen sich allerdings schon aus dieser Tatsache ziehen.

Man war bisher geneigt anzunehmen, daß die Atomkerne der verschiedenen Elemente möglichst weitgehend aus fertig gebildeten Heliumkernen aufgebaut seien, so daß nur ganz wenige Wasserstoffkerne als freie subnukleare Bestandteile in einer, je nach dem Atomgewicht, von 0 bis 3 wechselnden Zahl vorkommen sollten. Die auffallende Häufigkeit von „Heliummultipeln", d. h. von Elementen mit dem Atomgewicht $4\,n$, ebenso wie die Abspaltung von α-Teilchen beim radioaktiven Zerfall, haben zu dieser Auffassung wesentlich beigetragen. Besonders für die Kerne der leichtesten Heliummultipel, Kohlenstoff und Sauerstoff, erschien es naheliegend anzunehmen, daß sie aus 3 bzw. 4 Heliumkernen bestehen. So fand es z. B. Rutherford notwendig, auf die kleine Abweichung des Atomgewichtes von Schwefel (32,06) von der Ganzzahligkeit aufmerksam zu machen, nachdem er die Abspaltung von Wasserstoff aus diesem Element nachgewiesen hatte und daraus auf den nicht reinen Heliumaufbau des Schwefelkernes schloß.

Ein naheliegender Einwand gegen diese Auffassung ergibt allerdings die folgende Überlegung. Falls der „Massendefekt" bei Kohlenstoff, $12 \times 1{,}008 - 12{,}000 = 0{,}096$, restlos auf die in seinen Kern eingehenden α-Teilchen verteilt vorkäme, so bliebe für das Zusammenhalten derselben zu einem Kern hoher Stabilität keine, einem merkbaren Massendefekt entsprechende (negative) Energiedifferenz übrig. Mit anderen Worten, man müßte aus energetischen Gründen erwarten, daß ein derart aufgebauter Kohlenstoffkern mit relativ kleinem Energieaufwand zerlegbar wäre, und zwar unter Abgabe eines oder mehrerer seiner Heliumkerne. Ein noch stichhaltigerer Grund, diese Vorstellung abzulehnen, besteht aber nunmehr, seitdem hier erwiesen ist, daß sich aus dem Kohlenstoffkern Wasserstoffkerne abspalten lassen, und zwar mit α-Teilchen von relativ kleiner Energie. Eine Abspaltung dieser Protonen aus einem im Kohlenstoffkern präformiert vorkommenden Heliumkern wäre ja äquivalent mit der Zerlegung des

α-Teilchens selbst. Man könnte wohl noch den Kohlenstoffkern als aus zwei Heliumkernen und vier freien Wasserstoffkernen nebst zwei Kernelektronen aufgebaut ansehen, aber eine Veranlassung dazu scheint nunmehr kaum vorhanden, seitdem man weiß, daß ein Massendefekt innerhalb der Messungsfehler proportional mit dem beim Heliumkern vorkommenden möglich ist auch ohne einen reinen Heliumaufbau. Eigentlich besteht eben in diesem Verhältnis, d. h. in der Ganzzahligkeit der meisten Atomgewichte oder in der Konstanz des Massendefektes pro Proton gerechnet, eines der größten Rätsel der Kernstruktur, deren Lösung tief in die Gesetze des Baues der Materie blicken lassen würde.

Man dürfte ferner, diesem Gedankengang folgend, behaupten, daß sich der erwähnte Massendefekt bei Kohlenstoff nicht gleichmäßig auf alle zwölf in den Verband eingehenden Protonen verteilt, oder man käme wiederum zu dem Resultat, daß die Abtrennung eines dieser Protonen mit der Zerlegung des Heliumkernes gleichbedeutend wäre[1]).

Was die Energiebilanz bei der Zertrümmerung des Kohlenstoffkernes betrifft, so berechnet man[2]) die Geschwindigkeit eines rückwärts emittierten Wasserstoffkernes bei einer Zertrümmerung ohne Verlust oder Gewinn an Energie zu $V_H = 1{,}4\, V_0$, wo V_0 die Geschwindigkeit des α-Teilchens vor dem Stoße bedeutet. Mit RaCα-Teilchen ist $V_0 = 1{,}92 \cdot 10^9$ cm/sec, V_H somit $2{,}69 \cdot 10^9$ cm/sec. Die dementsprechende Reichweite ist unter Zugrundelegung der Geigerschen Formel rund 20 cm in Luft. Nun hat die Mehrzahl der von einer dicken Graphitschicht rückwärts emittierten H-Teilchen eine Reichweite von weniger als 3 cm und nur relativ ganz wenige Teilchen sind bei Absorptionen über 6 cm Luft beobachtet worden, was allerdings nicht ausschließt, daß in seltenen Fällen H-Teilchen mit noch wesentlich größerer Reichweite vorkommen könnten. Jedenfalls findet man so, daß die Zertrümmerung des Kohlenstoffkernes in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle unter einem beträchtlichen Energieaufwand vor sich gehen muß, insofern als die Energiebilanz restlos durch die Bewegungsenergie des einfallenden α-Teilchens einerseits und die des herausfliegenden H-Teilchens anderseits bestimmt wird. Ob das α-Teilchen nach dem Gesetz des elastischen Stoßes reflektiert wird

---

[1]) Diese Folgerungen hat St. Meyer schon 1924 bei der ersten Entdeckung von der Wasserstoffabspaltung aus dem Kohlenstoffkern gezogen; vgl. St. Meyer und E. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., S. 211, 1927.

[2]) Vgl. „Atomzertrümmerung", S. 197.

oder nach dem des unelastischen Stoßes an dem Restkern haften bleibt, ist für dieses Ergebnis ohne größere Bedeutung. Ob schließlich dieser Energieaufwand nur auf die Lostrennungsarbeit des freigemachten Protons verwendet wird oder auch zum Teil als potentielle Energie des Restkernes erhalten bleibt, bzw. in der Gestalt eines möglicherweise emittierten Strahlungsimpulses sehr kleiner Wellenlänge verloren geht, ist eine Frage für künftige Untersuchungen.

Wien, Institut für Radiumforschung, März 1927.

Die Sichtbarmachung von Atomtrümmerbahnen.

Von **Rudolf Holoubek** in Wien.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1927.)

Es wird die Entwicklung der Wilsonmethode zu einem die Szintillationszählungen ergänzenden Beobachtungsmittel für Untersuchungen über Atomzertrümmerung beschrieben. Es gelingt damit Bahnspuren der aus verschiedenen Elementen in größerer Zahl losgerissenen H-Teilchen visuell und photographisch beobachtbar zu machen. In den Wiener Instituten nach anderen Methoden entdeckte Zertrümmerbarkeit von Beryllium, Kohlenstoff und Eisen wurde bestätigt und die Ausbeutezahlen ihrer Atomtrümmer in befriedigender Übereinstimmung mit den früher erhaltenen Werten gefunden.

Die Sichtbarmachung der Bahnspuren von Korpuskularstrahlen als Nebelstreifen nach der von C. T. R. Wilson erfundenen Methode hat bekanntlich für die verschiedensten Untersuchungen auf dem Gebiet der Radioaktivität vielfache Verwendung gefunden. Nicht nur atomare, auch nukleare Vorgänge lassen sich damit veranschaulichen. So waren ja die Wilsonaufnahmen geknickter Bahnspuren, die auf Treffer zwischen α-Teilchen und Atomkernen der durchstrahlten Gase wiesen, einer der schlagendsten Beweise für die Richtigkeit der Rutherfordschen Kernhypothese. Für Untersuchungen über Atomzertrümmerung wurde die Methode zuerst von P. M. S. Blackett[1]) mit Erfolg verwendet, der durch Massenaufnahmen von α-Bahnspuren in Stickstoff eine, allerdings sehr kleine, Zahl von Protonenbahnen, also Bahnspuren von Wasserstoffstrahlen losgerissen aus Stickstoffkernen durch Volltreffer mit schnellen α-Teilchen, sichtbar machen konnte. Die Aufnahmen Blacketts, welche nach zwei gegeneinander senkrechten Richtungen gleichzeitig erfolgten, bewiesen das Haftenbleiben des zertrümmernden α-Teilchens an dem Restkern und ließen außerdem die Dynamik des Kerntreffers direkt studieren, da die Winkel zwischen den im Treffpunkt zusammenlaufenden Bahnspuren bestimmt werden konnten.

Diese Arbeitsmethode ist aber außerordentlich mühsam, da man mehrere Tausende von α-Bahnspuren aufnehmen muß, um eine einzige Atomtrümmerbahn zu bekommen. Da nämlich die Bahnen der einzelnen α-Teilchen sichtbar sein sollen, muß man die Intensität der α-Bestrahlung so gering halten, daß nur etwa 20 α-Bahnspuren bei jeder Expansion sichtbar werden. Blackett fand, daß unter 270000 von den schnelleren

[1]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. (A) **107**, 349, 1925; vgl. S. 671.

α-Teilchen aus Th C ($R = 8{,}6$ cm) nur acht zu einem Kerntreffer mit deutlicher Protonenemission führten, und zwar kamen diese ausschließlich in den beiden ersten Zentimetern der α-Teilchenbahn vor. Da außerdem keine von den acht H-Bahnspuren einer kürzeren Reichweite als 19 cm in Luft von normalem Druck entsprach, muß man auf Grund der in Wien gemachten Erfahrungen schließen, daß die Blackettsche Methode ein Übersehen der H-Teilchenspuren kürzerer Reichweite begünstigt, was auch mit Rücksicht auf die Schwäche dieser Bahnspuren und das Vorhandensein von viel zahlreicheren α-Bahnspuren begreiflich ist[1]). Verzichtet man aber auf die Sichtbarmachung der α-Bahnen und damit auch auf die nur dadurch gewährleistete Möglichkeit, die Dynamik der Kernzertrümmerung zu studieren, und benutzt die Wilsonmethode nur dazu, die Atomtrümmer selbst sichtbar und zählbar zu machen, so kann man durch Verwendung einer tausendfach stärkeren α-Bestrahlung die Ausbeute an Atomtrümmern in demselben Maßstabe erhöhen. Die im folgenden zu beschreibenden Versuche sind nach diesem Prinzip durchgeführt und haben nach zweijähriger Arbeit zu einer die Szintillationsmethode ergänzenden und in gewissen Beziehungen überholenden Untersuchungsmöglichkeit für die Zertrümmerung der verschiedenen Elemente geführt.

Versuchsanordnung. Die Nebelkammer ist nach einer von T. Shimizu[2]) angegebenen Type gebaut.

Ein in die zylindrische Kammer eingeschliffener und sorgfältig gedichteter Kolben wird mittels eines Elektromotors rhythmisch bewegt, so daß er 60- bis 130 mal in der Minute die für die Sichtbarmachung der Bahnspuren erforderliche Übersättigung der Luft in der Kammer bewirkt[3]). Die Beobachtung erfolgt durch einen Deckel aus 4 mm dickem Spiegelglas und die sehr intensive Beleuchtung tritt seitlich durch einen den obersten Teil der Kammerwand bildenden Glasring herein. Wie gewöhnlich bei Wilsonkammern ist das Deckglas auf seiner Innenseite mit einer dünnen durchsichtigen Gelatineschicht überzogen. Um die Nebelstreifen vom

---

[1]) Daß W. D. Harkins und H. A. Shadduck (Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 707, 1926) bei einer in letzter Zeit veröffentlichten Untersuchung mit derselben Zahl von α-Bahnen nur zwei H-Bahnspuren fanden, also $^1/_4$ der Ausbeute Blacketts, ist ein weiterer Beweis für die Schwierigkeiten, nach dieser Methode alle vorhandenen H-Bahnspuren mit Sicherheit zu erfassen.

[2]) T. Shimizu, Proc. Roy. Soc. (A) **99**, 432, 1921.

[3]) Der Shimizu-Apparat mit Kinokamera (von der Cambridge Instrument Company Ltd. Cambridge geliefert) wurde seinerzeit durch eine Spende von Stiftelsen Lars Hiertas Minne in Stockholm erworben. Eine spätere Spende desselben Fonds ermöglichte die Anschaffung der Spezialoptik.

Hintergrund scharf abzuheben; ist die Gelatine auf der Oberfläche des Kolbens mit Tusche geschwärzt. Zwischen Deckel und Boden der Kammer liegt normal eine Spannung von 440 Volt, die für Entfernung der gebildeten Ionen sorgt. Diese Spannung wird erst unmittelbar vor der größten Expansion ausgeschaltet, um die sodann entstehenden Bahnspuren unverzerrt sichtbar werden zu lassen. Um ein Optimum von Sichtbarkeit der Atomtrümmerbahnen zu erreichen, ist das richtige Expansionsverhältnis sorgfältig einzustellen, was durch Verstellung eines die Kolbenbewegung vermittelnden Hebels auch während Betätigung des Apparates gemacht werden kann.

Die Beleuchtungsanordnung muß einen sehr intensiven und dabei genau beschränkten flachen Lichtkegel bilden, der den freien Raum in der Nebelkammer stark durchleuchtet, dabei aber sowohl Boden als Deckel im Schatten läßt. Eine geeignete Lichtquelle zu finden, erforderte langwierige Vorversuche mit Bogenlampen verschiedener Konstruktion, Quecksilberlampen, Induktionsfunken zwischen Magnesiumelektroden, Zirkonlicht usw. Die schließlich als geeignet gefundene Beleuchtungsanordnung war eine Bogenlampe mit Goerz-Beck-Kohlen, die, mit 24 Amp. bei 110 Volt belastet, eine Flächenhelligkeit des positiven Kraters bis zu 1000 HK pro mm^2 besitzt. Sie wurde von der Firma Goerz in entgegenkommenster Weise zur Verfügung gestellt. Das Licht wird durch einen Kondensor von sehr kurzer Brennweite gesammelt und sodann mit einer kurzbrennweitigen Zylinderlinse in vertikaler Richtung parallel gemacht. Die Randstrahlen des in horizontaler Richtung divergenten Lichtbündels treffen tangential den Mantel der Kammer, um eine möglichst große Lichtmenge auszunutzen.

Die photographische Anordnung bestand entweder aus einer Stereo-Palmos-Ica-Kamera mit Zeiss-Tessarobjektiv von 1 : 4,5, $f = 75$ mm, oder auch aus einer mit dem Shimizu-Apparat gelieferten Kinokamera für Aufnahmen unter zwei gegeneinander senkrechten Richtungen nach dem von Blackett verwendeten Prinzip. Die Verschlußanordnung wurde von dem Motor des Apparates automatisch betrieben, so daß bei jeder zwölften Expansion eine Aufnahme erfolgte. Diese Auslösungsanordnung wurde so abgeändert, daß eine Aufnahme bei jeder vierten Expansion erfolgen konnte. Da es sich bei diesen Untersuchungen nur um die Feststellung der Atomtrümmer selbst handelte, konnte auf Stereo-Aufnahmen verzichtet werden. Um die sehr schwachen Bahnspuren möglichst scharf zu erfassen, wurde mit beiden Anordnungen ein außerordentlich lichtstarkes Spezialobjektiv, 1 : 1,8, $f = 40$ mm, der Firma Zeiss verwendet, das, so-

wohl auf die Handkamera wie auch auf die automatische Kinokamera montiert, sehr lichtstarke Bilder ergab. Die zeitweise Überlassung dieses Objektivs verdanke ich der Firma Zeiss. Die Kameras wurden in einer ihrer Brennweite entsprechenden Höhe vertikal oberhalb der Nebelkammer an einem mit dieser verbundenen Eisengerüst festgeklemmt. Um die Bildschärfe durch die vom Motor hervorgebrachten Schwingungen möglichst wenig zu beeinträchtigen, war sowohl die Apparatur wie der Motor je mit einer 2 cm dicken Eisenplatte auf dicke Filzunterlagen aufgestellt. Für die photographischen Aufnahmen wurden teils Hauff-Ultrarapidplatten teils Agfa-Kinofilm verwendet. Die Belichtungsdauer betrug $^1/_5$ bis $^1/_{15}$ Sekunde.

Visuelle Beobachtungen wurden zum Teil direkt, zum Teil unter Projektion auf eine Mattscheibe mit einem lichtstarken Ermanox-Objektiv, $1:2$, $f = 140$ mm, und einem unter 90° reflektierenden Planspiegel ausgeführt. Bei der letzterwähnten Anordnung ließ sich das störende Streulicht von der Beleuchtungsanordnung praktisch vollkommen ausschließen. Es erwies sich vorteilhaft, nur die bestbeleuchteten vorderen $^2/_3$ des Umfanges der Nebelkammer zu beobachten, bei größerer Teilchenzahl auch nur die eine Hälfte davon. Die übrigen Teile der Kammer wurden durch schwarzes Papier auf dem Deckglas abgeschirmt. Die Beobachtungsdauer betrug gewöhnlich 3 Minuten, konnte aber ohne Ermüdung auf das Doppelte oder mehr ausgedehnt werden.

Die Strahlungsquellen der α-Teilchen, welche die Zertrümmerung bewirken sollen, müssen den Bedingungen der Wilsonmethode angepaßt sein. Die Verwendung von genügend intensiven RaC- oder ThC-Präparaten ist wegen ihrer durchdringenden Strahlung, die eine starke diffuse Ionisation in der Nebelkammer bewirkt, unzweckmäßig, da die Sichtbarkeit der sehr schwachen H-Bahnspuren dadurch beeinträchtigt oder gar verhindert wird. Seit E. A. W. Schmidt bewiesen hat, daß auch mit den wesentlich langsameren α-Teilchen aus Polonium Aluminium zertrümmert werden kann, ist diese Substanz die geeignetste Strahlungsquelle. Sämtliche im folgenden beschriebenen Versuche wurden mit hochkonzentrierten Poloniumpräparaten 600 bis 9000 elst. Einh. ausgeführt; zuerst mit einem sehr starken scheibchenförmigen Präparat vom Institut du Radium, später mit anderen hochkonzentrierten Poloniumpräparaten, für deren Herstellung ich Frl. Dr. E. Rona zu besonderem Danke verpflichtet bin. Die Herstellung dieser Präparate geschah nach zwei verschiedenen Methoden: eine von I. Curie entwickelte elektrochemische, wo aus einer hochkonzentrierten Poloniumlösung die Aus-

scheidung auf ein rotierendes Silberscheibchen erfolgt, und einem hier im Institut von E. Rona und E. A. W. Schmidt ausgearbeiteten Destillationsverfahren, wo im Quarzrohr das Po von einem elektrolytisch hergestellten Präparat im Wasserstoffstrom auf ein kleines Scheibchen aus Palladiumblech bzw. die Schnittfläche eines 2 mm dünnen Palladiumdrahtes hinüberdestilliert wird. Da beide Arten von Präparaten eine gewisse Gefahr von Verseuchung mit sich bringen und sich die einmal entstandene Poloniumverseuchung recht schwer beseitigen läßt, ist das Einschließen der Strahlungsquelle unter eine sehr dünne Deckschicht von Glimmer oder Metall (Müllerfolie) notwendig, wie auch die peinlichste Sauberkeit bei der Anbringung der Strahlungsquelle. Wegen des Eindringens von Polonium in eine die Oberfläche der Metallunterlage bedeckende Oxydschicht ist sowohl die Zahl der wirksamen Teilchen einigermaßen unbestimmt, wie auch ihre restliche Reichweite. Die im folgenden angegebenen Präparatstärken beziehen sich auf nach der Ionisationsmethode gemessenen, bei stärkeren Präparaten extrapolierten Sättigungsstrom. Als restliche Reichweite ist immer die maximale ohne Berücksichtigung des etwaigen Eindringens angenommen. Die mit Poloniumstrahlungsquellen unvermeidliche, öfters erwähnte Unsicherheit in den Ausbeuteberechnungen ist also auch hier immer zu berücksichtigen.

Die Anbringung von Strahlungsquelle und bestrahlter Substanz. Eine Hauptschwierigkeit bei Versuchen mit der Shimizu-Anordnung ist die kleine Dimension der Nebelkammer, innerer Durchmesser 57 mm, Tiefe bei größter Expansion 14 mm. Die gewöhnlich bei Versuchen mit größeren Wilsonkammern gewählte Anordnung, wo die Strahlung, deren Wirkung beobachtet werden soll, von einem peripheren Teil der Kammer gegen deren Mitte hin verläuft, ist hier nicht verwendbar, da der dabei ausgenutzte Raumwinkel zu klein wird. Es wurde deshalb sowohl die Strahlungsquelle als auch die zu zertrümmernde Substanz in axialer Lage zur Kammer angebracht und die aus dem Zentrum der Kammer radial nach auswärts verlaufenden Bahnspuren beobachtet. Man erreicht dadurch, daß ein recht hoher Bruchteil der Primärstrahlung ausgenutzt werden kann und von der Sekundärstrahlung gegen $^1/_3$ sichtbar gemacht werden [1]). Verloren für die Beobachtung geht nur der zentrale Teil der Kammer, wo die Strahlungsquelle und Substanz angebracht sind. Es empfiehlt sich, die schlechter beleuchteten Teile

[1]) Abgesehen von der durch die diskontinuierliche, nur während eines Bruchteils von jedem Expansionszyklus erfolgende Sichtbarmachung der Bahnspuren bedingten Reduktion.

der Kammerperipherie zuzudecken und ferner, bei höherer Teilchenzahl, diese durch weitere Abschirmungen des Deckglases herabzusetzen und damit bequem zählbar zu machen. Zur Durchführung der zu beschreibenden Versuche wurden folgende drei Anordnungen von Strahlungsquelle und Substanz verwendet.

Anordnung I (Fig. 1). In das Deckglas wurde ein zentrisches Loch von 6 mm Durchmesser gebohrt, innen mit einem Glimmerblatt von 6,9 cm, später 12 cm Luftäquivalent zugekittet. Unmittelbar auf den Glimmer wurde die zu untersuchende Substanz, Aluminiumfolie von 4,8 cm Luftäquivalent (L. Ä.), gelegt und nur 0,5 mm oberhalb der Folie ein sehr starkes Poloniumpräparat befestigt. Da die Absorption im Verschlußglimmer allein mehr als dem Doppelten der Reichweite der Polo-

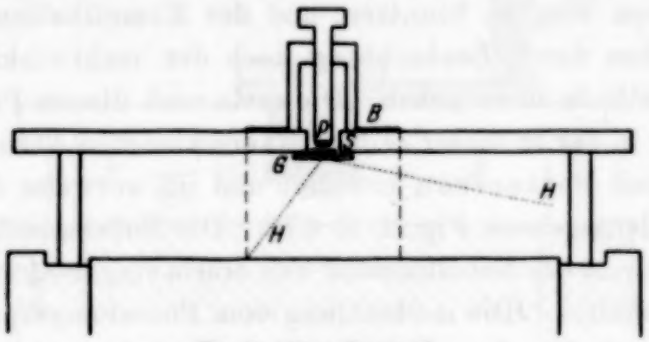


Fig. 1. Anordnung I.
P Präparat, *S* Substanz, *G* Verschlußglimmer, *B* Ringblende.

nium-α-Teilchen entsprach, war ein Eindringen dieser Teilchen in die Nebelkammer ausgeschlossen. Dagegen konnten sowohl Atomtrümmer wie die einer möglicherweise vorhandenen Wasserstoff- bzw. Feuchtigkeitsverunreinigung entstammenden „natürlichen H-Teilchen" sichtbare Bahnen erzeugen, insofern es ihre Reichweite erlaubte, die Aluminiumfolie und den Verschlußglimmer zu durchdringen. Die maximale Reichweite natürlicher H-Teilchen, die durch α-Teilchen der Reichweite 3,9 cm in Bewegung gesetzt werden, beträgt nach Bohr-Darwins Theorie rund 16 cm. Für die senkrecht gegen den Verschlußglimmer gerichteten H-Teilchen war somit ein Eindringen in die Kammer möglich. Die um etwa 30° gegen die Normale ausfliegenden Teilchen hatten eine Absorption zu durchsetzen, die schon mit dem dünneren Verschlußglimmer 16 cm übertraf. Durch Abblendung des zentralen Kammerteiles konnte erreicht werden, daß nur mehr oder weniger schief verlaufende Bahnspuren zur Beobachtung gelangen und die ihrer Richtung entsprechende Absorption einfach berechnet werden konnte, womit eine Möglichkeit zur Aufnahme von Absorptionskurven gegeben ist. Andererseits wird durch Auflegen

von Zusatzglimmern auf den Verschlußglimmer eine berechenbare Absorptionserhöhung bewirkt. Kontrollversuche mit einem Paraffindünnschnitt statt der Al-Folie bewiesen, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen keine natürlichen H-Teilchen sichtbare Bahnspuren ergaben.

Anordnung II. Die soeben beschriebene Anordnung zeichnet sich durch besonders günstige Ausbeuteverhältnisse aus, weil sowohl von der Primär- als auch von der Sekundärstrahlung nicht viel weniger als die Hälfte ausgenutzt werden. Da aber der Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahlung alle Werte von 0 bis 160° haben kann, ist eine Untersuchung von Atomtrümmern kürzerer Reichweite als der der natürlichen H-Teilchen, 16 cm, nicht möglich. Es war naheliegend, den von Kirsch und Pettersson wie auch von Rutherford und Chadwick betretenen Weg zu benutzen, und der Komplikation seitens natürlicher H-Teilchen durch Beobachtung nach der rechtwinkligen oder der retrograden Methode zu entgehen. Die erste nach diesem Prinzip benutzte Anordnung ist in der in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung (S. 641) von Kirsch und Pettersson erwähnt und ich verweise deshalb auf die dortselbst wiedergegebene Fig. 2, S. 672. Die Substanzscheibe liegt hier beinahe im Zentrum der Nebelkammer von einem eingesenkten kleinen Korb aus Messing gehalten. Die α-Strahlung vom Poloniumpräparat fällt durch eine röhrenförmige Blende so auf die Substanz, daß nur Atomtrümmer, die unter mehr als 82° gegen die Flugrichtung des auftreffenden α-Teilchens ausgeschleudert werden, über den Rand des Messingkorbes austreten und in dem peripheren Teile der Kammer sichtbare Bahnspuren ergeben. Die Absorption im Wege der Sekundärstrahlen kann durch Umgeben des Korbes mit zylindrisch gebogenen Al-Folien, welche so gewählt sind, daß sie zumindest jedes gestreute α-Teilchen zurückhalten, stufenweise erhöht werden und somit alle Teilchen aus der Substanzschicht selbst außer wirklichen Atomtrümmern ausgeschlossen sind. Dagegen besteht die Möglichkeit, aus der Luftschicht von 3 mm Dicke, die sich zwischen Mündung der Röhrenblende und der Substanz befindet, somit von den α-Teilchen durchstrahlt wird, von etlichen Stickstofftrümmern ebenso wie von einigen natürlichen H-Teilchen aus der Feuchtigkeit der Luft sichtbare Bahnspuren zu erhalten. Durch besondere Kontrollversuche, einerseits mit einer viel dickeren durchstrahlten Luftschicht, andererseits mit reinem Wasserstoff in der Kammer, konnte dieser Lufteffekt ermittelt werden und ergab bei kleinen Absorptionen einen Bruchteil des mit verschiedenen Elementen beobachteten Gesamteffektes. Dennoch schien es erwünscht, eine abgeänderte Versuchsanordnung zu benutzen, wo jede

andere Herkunft der Bahnspuren als aus Atomtrümmern der bestrahlten Substanz ausgeschlossen ist und somit der Lufteffekt eliminiert wird.

Anordnung III (Fig. 2). Um das letzterwähnte Ziel zu erreichen, wurde ein neuer Träger konstruiert, wo der Korb von der umgebenden Nebelkammer mittels Fenster aus dünnstem Glimmer, die über die schlitzförmigen Öffnungen in der Wand des Korbes gekittet werden, luftdicht getrennt ist. Der Korb ist oben mit einem drehbaren, als Hahn verwendbaren Stöpsel abgeschlossen und kann durch zwei Zuführungen mit reinem Helium unter Gleichdruck gefüllt werden. Die Strahlungsquelle ist in diesem Falle unten im Korbe angebracht, wie gewöhnlich von einem dünnen Schutzglimmer oder einer Müllerfolie zugedeckt. Die

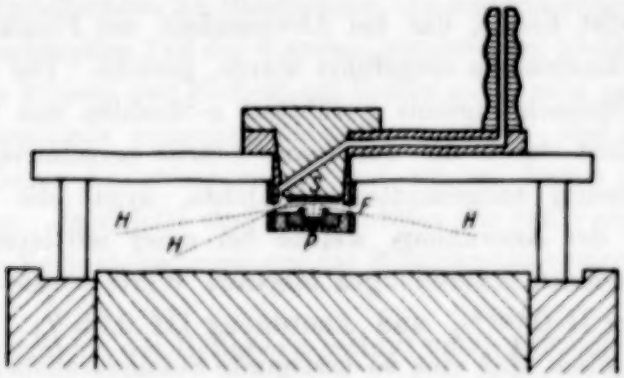


Fig. 2. Anordnung III.
P Präparat, *S* Substanz, *F* Glimmerfenster.

Substanzscheibe befindet sich oberhalb derselben, auf der unteren Seite des Stöpsels befestigt. Die geometrischen Verhältnisse sind so gewählt, daß durch die Glimmerfenster austretende Teilchen keine kleineren Winkel als 90° mit den auftreffenden α-Strahlen haben können. Im Helium gestreute Teilchen haben zu kleine Reichweiten, um durch die Glimmerfenster hinaustreten zu können. Natürliche H-Teilchen waren vollkommen ausgeschlossen, da das Helium sorgfältigst gereinigt war: mehrmaliges Hinüberleiten über in flüssiger Luft gekühlte Kokosnußkohle, schließlich Oxydation über glühendem Kupferoxyd und scharfes Trocknen über Phosphorpentoxyd. Dichtebestimmungen am gereinigten Helium ergaben einen maximalen Luftgehalt von 1,5 %.

Die Hauptschwierigkeit bei dieser Anordnung bestand in der Abdichtung des Korbes mit genügend dünnen Glimmerfenstern. Versuche mit sehr dünnem Zellophan scheiterten an der allmählich entstehenden Undichtigkeit durch dieses Material, zufolge der mechanischen Beanspruchung bei den unaufhörlichen Druckschwankungen. Auch mit Goldschlägerhaut als Verschluß scheiterten die Versuche aus demselben Grunde.

Ausbeuteberechnung und Fehlerquellen. Die Ausbeuteberechnung bei der beschriebenen Anordnung ist recht schwierig und es sind deswegen die Absolutzahlen nur approximativ angebbar. Erstens liegt eine Unsicherheit in der ungenügend definierten Stärke des Poloniumpräparates, zweitens sind die zur Ausnutzung gelangenden Raumwinkel der Primär- und Sekundärstrahlung aus den geometrischen Verhältnissen nur angenähert berechenbar. Schließlich entsteht durch die diskontinuierliche Sichtbarmachung von Bahnspuren, die nur einem Bruchteil der gesamten Beobachtungszeit entspricht, ein Faktor, der experimentell zu ermitteln ist. Zu diesem Zwecke wurde die Anordnung mit einem sehr schwachen Poloniumpräparat von genau gemessener Stärke (0,007 elst. Einh.), das bei Abwesenheit der Primärstrahlung an Stelle der Substanzscheibe eingeführt wurde, geeicht. Die im Laufe der gewöhnlichen Beobachtungszeit gezählten α-Strahlen aus diesem Eichpräparat, dividiert durch die aus seiner Stärke berechnete Zahl in derselben Zeit allseitig ausgesandter α-Teilchen, ergab die effektive Sekundärausbeute der Anordnung, welche bei einer mittleren Tourenzahl mit den verschiedenen Anordnungen folgende Werte besaß: Anordnung I 1 %, Anordnung II 0,08 % und Anordnung III 0,05 %. Es ist ohne weiteres verständlich, daß eine so bestimmte Sekundärausbeute nicht Ansprüche auf höhere Genauigkeit machen kann. Außerdem erwies sich die Ausbeute zu einem wesentlichen Grade abhängig von der Tourenzahl des Motors, der direkt mit der Netzspannung betrieben wurde und dessen Tourenzahl deshalb mit den unregelmäßigen Schwankungen dieser Spannung ab- und zunahm. Die Tourenzahl wurde deshalb bei jeder Versuchsserie bestimmt und mittels eines besonders ausgeführten Eichversuches bei verschiedenen Tourenzahlen die Umrechnung auf konstante Bedingungen gemacht.

Die Fehlerquellen bei diesen Versuchen sind, abgesehen vom Undichtwerden der Nebelkammer oder des Korbes, welche sich sofort bemerkbar machen, eigentlich nur das Auftreten von Verseuchung. Als Kontrolle wurden deshalb bei den Versuchsserien immer Verseuchungsproben gemacht, wo mit abgeschirmter α-Strahlungsquelle gezählt wurde. Die normal auftretende spurenweise Verseuchung, die nur ein kleiner Bruchteil der mit α-Bestrahlung beobachteten Zahlen von Atomtrümmern ausmachte, wurde so bestimmt und von den gezählten Werten abgezogen. Bei zufällig auftretender stärkerer Verseuchung wurden die Versuche unterbrochen, bis die Störung vollkommen beseitigt war.

Allgemeine Bemerkungen über die Beobachtungsmethode. Dank der hohen Ausbeute bei dieser Anordnung und der Mechanisierung

des Expansionsvorganges bieten diese Anordnungen sehr bequeme Möglichkeiten, Atomtrümmer in größerer Zahl sichtbar zu machen. So erhielt man z. B. mit dem stärksten Poloniumpräparat und Aluminium als bestrahlter Substanz, bei einer Tourenzahl von 104 in der Minute, vier bis fünf deutliche H-Bahnspuren pro Expansion. Da bei visuellen Beobachtungen die Dauer einer Zählperiode ohne merkliche Ermüdung auf mehrere Minuten ausgedehnt werden kann, ist es dank der hohen geometrischen Ausbeute möglich, Teilchen bei einer Ausbeute von weniger als 1 pro 10^8 α-Teilchen noch festzustellen. Für die Beobachtung ganz seltener Teilchen sehr hoher Reichweite ist also diese Methode besonders empfehlenswert. Bei der Zählung von Teilchen kurzer Reichweite besteht eine gewisse Unsicherheit, da Bahnspuren, die nur mit einigen Millimetern in den zu beobachtenden Teil der Kammer hineinragen, nicht mit Sicherheit gezählt werden können und deshalb am besten außer acht gelassen werden.

Die Unterschiede zwischen Bahnspuren von H- und α-Teilchen, die schon von früheren Untersuchern erwähnt werden, treten im allgemeinen deutlich hervor. Jedenfalls sind nur Schlüsse aus den Versuchen gezogen worden, wo die Versuchsbedingungen das Mitauftreten gestreuter α-Teilchen ausschließen.

Die Photographie der H-Bahnen gelingt unschwer dank der intensiven Beleuchtung und der hervorragenden optischen Hilfsmittel. Da aber von dem in die Nebelkammer hineinragenden Korb eine beträchtliche Lichtmenge gegen Apparatboden und Deckel gestreut wird, ist der Hintergrund auf den Photographien nicht so vollkommen schwarz, wie man es mit größeren Wilsonkammern ohne innere Apparatteile leicht erreichen kann.

Es sei schließlich erwähnt, daß die Anordnung mehrmals zur Demonstration bei Vorträgen verwendet wurde. Die Projektion auf eine Mattscheibe mit einem Ermanox-Objektiv bietet für diesen Zweck besondere Vorteile.

Versuchsergebnisse. Die ersten Versuche wurden mit der oben beschriebenen Anordnung I ausgeführt und ergaben H-Teilchenbahnen die unter sehr verschiedenen Winkelbedingungen ausgelöst wurden (Winkel φ zwischen α- und H-Strahlen von 0 bis 160° wechselnd). Die untersuchte Substanz war eine auf Lochfreiheit geprüfte Aluminiumfolie von 4,8 cm L. Ä. Um bei verschiedenen Absorptionen zählen zu können, wurde einerseits der Verschlußglimmer von 6,9 cm gegen einen von 12 cm vertauscht, andererseits wurden mittels ringförmiger Blenden verschiedenen Außendurchmessers größere oder kleinere zentrale Teile der

Nebelkammer abgeblendet und dadurch der erste Teil der Bahnspuren der Beobachtung entzogen. Dem Durchmesser des abgeschirmten Teiles entsprechend, gelangen nur jene Bahnen zur Beobachtung, die wegen schiefer Durchsetzung des Verschlußglimmers eine um einen gewissen Faktor erhöhte Absorption vor dem Sichtbarwerden erleiden. Durch Auflegen von Glimmerfolien auf den Verschlußglimmer auf der der Substanz zugewendeten Seite war eine dritte Möglichkeit zur Änderung der Absorption gegeben. Die in den Tabellen 1 und 2 enthaltenen Protokolle

Tabelle 1.

Anordnung I. Präp. Po, 9250 elst. Einh., darunter 4,8 cm L. Ä. Aluminium.

Dauer der Beob.-Periode sec	Zahl der beobachteten H-Bahnen	Beobachter	Pro Minute	Anmerkungen
40	68	A	102	
40	69	B	103	sek. Abs.
40	68	B	102	16 cm L. Ä.
38	65	C	102	
50	70	B	84	
35	50	A	86	
39	45	A	69	
40	56	B	84	sek. Abs.
40	58	A	87	19 cm L. Ä.
40	56	B	84	
40	58	A	87	

Tabelle 2.

Anordnung I. Präp. Po, 9200 elst. Einh., darunter 5,4 cm Paraffin.

Dauer der Beob.-Periode sec	Zahl der beobachteten H-Bahnen	Beobachter	Pro Minute
60	2	A	2
60	3	B	3
60	1	B	1
60	4	A	4
Zwischen Präparat und Paraffin 2,4 cm Al.			
55	14	A	15
70	14	B	12
62	10	A	10
60	12	B	12
60	12	B	12

geben Beispiele für die durchwegs befriedigende Übereinstimmung zwischen verschiedenen Beobachtern. Tabelle 2 gibt im ersten Teil einen Versuch mit einer Paraffinschicht von 5,4 cm L. Ä. an Stelle der Aluminiumfolie wieder, der bewies, daß natürliche H-Strahlen gemäß ihrer zu kurzen Reichweite gar keine Rolle gespielt haben können. Die wenigen noch sichtbaren Bahnspuren entstammen entweder der Strahlungsquelle selbst

oder möglicherweise dem Kohlenstoff im Paraffin. Der zweite Teil der Tabelle beweist das Wiederauftreten von H-Bahnen, sobald zwischen Strahlungsquelle und Paraffin eine Al-Folie von 2,4 cm L. Ä. eingeführt wurde.

Als Kontrolle wurden gelegentlich verschiedene Sektoren des Beobachtungsraumes zugedeckt und die in den sichtbar bleibenden Teilen erscheinenden Bahnspuren gezählt. Die auf volles Gesichtsfeld umgerechneten Werte ergaben eine gute Übereinstimmung mit den früher gefundenen. Tabelle 3 gibt eine Übersicht der Resultate von Versuchs-

Tabelle 3. Anordnung I.

Absorption in cm L. Ä.	Dauer der gesamten Beob.-Perioden sec	Zahl der beobachteten H-Bahnen	Geometrischer Ausbeutefaktor %	$z \cdot 10^{-6}$
16	234	323	7	1,3
19	478	632	8,4	1,0
21	220	136	6,25	0,8
24	265	204	8,4	0,6
28	268	121	7	0,5
52	300	34	8,4	0,025
62	430	26	8,4	0,016

serien mit dieser Anordnung I bei verschiedenen Absorptionen. Letztere sind in der ersten Kolonne der Tabelle angegeben und beziehen sich auf eine mittlere Minimalabsorption. Die zweite Kolonne gibt die gesamte Beobachtungszeit in Sekunden, die dritte die während dieser Zeit beobachtete Gesamtzahl von deutlichen H-Bahnen. Die fünfte Kolonne zeigt die daraus unter Berücksichtigung des jeweils ausgenutzten Bruchteiles der Sekundärstrahlung, Kolonne 4, wie auch des oben erwähnten Umrechnungsfaktors, hervorgerufen durch die diskontinuierliche Beobachtungsart, ermittelten Ausbeutezahlen von beobachteten H-Teilchen pro Million einfallender α-Teilchen. Die Abnahme der H-Teilchenzahl (Fig. 3) mit zunehmender Absorption ist sehr regelmäßig und stimmt gut überein mit einer ähnlichen von E. A. W. Schmidt nach der Szintillationsmethode gefundenen Absorptionskurve.

Tabelle 4 enthält die Resultate von mit Anordnung II ausgeführten Messungen mit zwei verschiedenen Strahlungsquellen und verschiedenen Substanzen. Das Aluminium war eine 0,5 mm dicke Scheibe aus im Vakuum geschmolzenem Metall, das Eisen reines Eisen schwedischer Herkunft von 20 μ Dicke, das Beryllium, ein Scheibchen aus metallischem Beryllium von der Firma Siemens & Halske freundlichst zur Verfügung ge-

Tabelle 4. Anordnung II.

600 elst. Einh. Po					4000 elst. Einh. Po		
Absorption in cm L. A.	Element	Beob.-Perioden in sec	Beob. H-Bahnen	$x \cdot 10^{-6}$	Beob.-Perioden in sec	Beob. H-Bahnen	$x \cdot 10^{-6}$
2,4	Al	1728	815	31,8	490	1194	27,3
4,1	Fe	992	330	22,5	—	—	—
1,8	Be	2623	669	17,2	—	—	—
1,8	O	924	217	15	1296	1875	15
2,0	C Diam.	2278	415	11,7	653	1124	17
2,0	C Graph.	1803	421	15,7	—	—	—

stellt. Um Sauerstoff zu untersuchen, wurde Wasser gebunden in der Form eines 1 %igen Agargels benutzt. Die geometrischen Verhältnisse waren so gewählt, daß natürliche H-Teilchen aus dem Wasserstoff nicht beob-

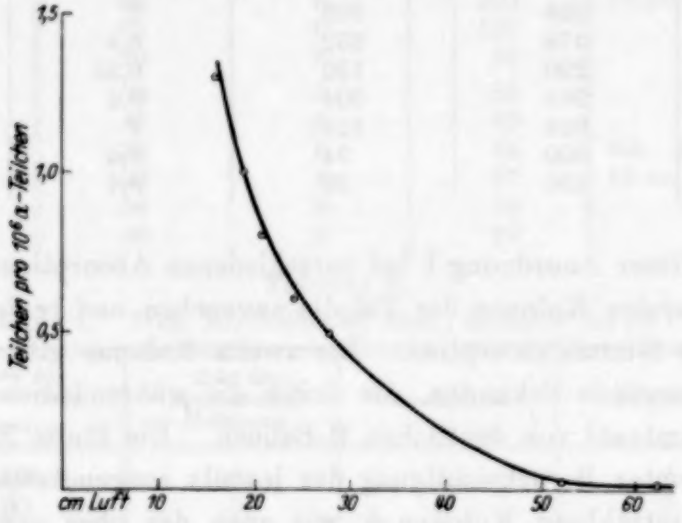


Fig. 3.

achtet werden konnten. Die Kohlenstoffversuche wurden mit verschiedenen Modifikationen von C in reinster Form durchgeführt. Für eine Versuchsserie wurde ein Scheibchen aus amorphem Kohlenstoff, nach Analyse 99,9 % C, für das ich Herrn Generaldirektor Lederer zu Dank verpflichtet bin, verwendet. Das Scheibchen wurde vor dem Versuch sorgfältigst entgast. Eine zweite Serie wurde mit einem aus weißen Diamanten auf Paraffinhintergrund hergestellten Mosaik durchgeführt. Bei jeder Substanz wurde in den Gang der Sekundärstrahlung eine das Körbchen umgebende, zylindrisch gebogene Absorptionsfolie als Al angebracht, deren Dicke so gewählt war, daß keine gestreuten α-Teilchen hindurchkommen konnten. Die erste Kolonne in der Tabelle 4 gibt die

Gesamtabsorption, welche die Atomtrümmer zu durchsetzen hatten, ehe ihre Bahnspuren sichtbar werden konnten. Die dritte und vierte Kolonne geben wie gewöhnlich Beobachtungszeit, für verschiedene Beobachter addiert, bzw. die Gesamtzahl der gezählten H-Bahnspuren. Dabei ist die oben erwähnte Korrektur für die aus der feuchten Luft zwischen Strahlungsquelle und Substanz stammenden Bahnspuren schon abgezogen. Die fünfte Kolonne enthält die unter Berücksichtigung der Ausbuteverhältnisse errechneten Zahlen pro Million auf die Substanz einfallender α-Teilchen. Der Unterschied zwischen den mit Graphit und den mit Diamant gefundenen Zahlen dürfte, wenigstens zum Teil, reell sein und daher stammen, daß es nicht möglich war, mit Diamantsplittern die zu bestrahlende Fläche vollständig auszufüllen. Die rechte Hälfte der Tabelle gibt Resultate von Zählungen mit einem wesentlich stärkeren Poloniumpräparat wieder. Die beobachtete Zahl von Bahnen war daher wesentlich größer. Die Ausbeutezahlen pro Million α-Teilchen stimmen aber mit den vorangehenden Versuchsergebnissen gut überein. Sie geben im Mittel bei Kohlenstoff etwa 15, bei Aluminium rund 30 pro Million, also ein Verhältnis von 1 : 2. Bei der Beurteilung der Resultate muß berücksichtigt werden, daß die Bahnspuren bei Eisen mit einer viel höheren Sekundärabsorption gezählt wurden als bei den anderen Elementen, so daß die Zahl von H-Teilchen aus Eisen bei gleicher Absorption wahrscheinlich die aus Aluminium wesentlich übertreffen dürfte.

Die erwähnte Korrektur, welche das Mitauftreten von H-Teilchen aus der durchstrahlten Luftschicht bei dieser Anordnung erfordert, machte es sehr erwünscht, die Versuche mit reinem und trockenem Helium zwischen Strahlungsquelle und Schirm in der Anordnung III zu wiederholen. Besonders mit Kohlenstoff als bestrahlter Substanz erschien mit dieser Anordnung ein Experimentum crucis für die Realität der Kohlenstofftrümmer erreichbar. Die in Tabelle 5 wiedergegebenen Messungsresultate umfassen vier Versuchsserien mit amorphem Kohlenstoff desselben hohen Reinheitsgrades und eine mit Aluminium in reinem Helium.

Tabelle 5. Anordnung III.

Absorption in cm L. A.	Präparatstärke in elst. Einh.	Substanz	Beob.-Perioden in sec	Zahl der H-Bahnen	$x \cdot 10^{-6}$
1,4	650	C	1428	178	16
1,4	600	C	834	158	19
1,4	520	C	425	62	17
1,4	520	C	1076	160	17
1,7	520	Al	1142	300	30

Die Reichweite der einfallenden α-Teilchen aus der Strahlungsquelle, einem Poloniumpräparat von 650 bis 520 elst. Einh., war durch ein als Verseuchungsschutz dienendes Glimmerblättchen von 0,5 cm L. Ä. auf höchstens 3,3 cm herabgesetzt, für die unter schräger Richtung den Glimmer durchsetzenden α-Teilchen infolgedessen wesentlich kleiner. Die Absorption im Sekundärstrahlenwege, Glimmerfenster und Helium im Körbchen war groß genug, um gestreute α-Teilchen zurückzuhalten. Die Ausbeuteziffern bei Kohlenstoff schwanken relativ wenig und geben als Mittelwert 17 H-Teilchen pro Million α-Teilchen, für Aluminium 30. Die Übereinstimmung mit der unter Verwendung der Anordnung II erhaltenen Ziffer ist somit befriedigend.

Schließlich wurden mit Anordnung III von E. A. W. Schmidt auch Versuchsserien ausgeführt, bei denen die Reichweite der Primärstrahlung vor dem Auftreffen auf die Substanz durch Glimmerabsorptionen auf 2,2 bzw. 0,9 cm Restreichweite herabgesetzt war.

Solchen von mir durchgeführten Versuchen, 2,2 cm Restreichweite der primären Polonium-α-Teilchen, 1,9 bis 2,2 cm Sekundärabsorption im Strahlungsweg der H-Teilchen, entstammen die beigefügten photographischen Aufnahmen. Diese Bedingungen erklären die herabgesetzte Ausbeute und somit auch, daß nur eine Bahn auf den verschiedenen Aufnahmen sichtbar ist. Fig. 4 und 5 geben Aufnahmen von Aluminium wieder, bei denen das als Substanz verwendete Al die Form einer Folie, 1 cm L. Ä., hatte. Fig. 5 wurde besonders ausgewählt, um den Unterschied zwischen H- und α-Bahn zu zeigen. Sie ist eine der seltenen Aufnahmen, wo es gelang, die Bahn einer der zufälligen Verseuchung entstammenden α-Partikel und eine H-Bahn vereinigt zu haben.

Fig. 6 zeigt eine H-Bahn aus Eisen, Fig. 7 aus Kohlenstoff als weißer Diamant. Bei der letzten Figur war der Hintergrund nicht mehr ganz im Schatten des Lichtkegels und ist dadurch nicht so rein wie bei den ersteren.

Mit Anordnung II wurden ebenfalls Aufnahmen gemacht, auf die aber mit Rücksicht darauf, daß die Zugehörigkeit der Bahnen zu den Atomkernen der verschiedenen bestrahlten Substanzen nicht einwandfrei festzustellen ist, kein Wert gelegt wird.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Die oben beschriebenen Methoden haben es dem Verfasser ermöglicht, die Bahnspuren aus zertrümmerten Atomen verschiedener Elemente in größerer Zahl sichtbar zu machen. Sowohl nach vorwärts, Anordnung I,

als unter Winkeln größer als 90°, Anordnung II und III, lassen sich diese Bahnspuren beobachten; bei der letzten Anordnung unter Bedingungen, (in reinem Helium), welche ausschließen, daß auch nur ein Bruchteil der Teilchen eine andere Herkunft als aus zertrümmerten Atomkernen in der bestrahlten Substanz haben könnte. Die Anordnung III eignet sich

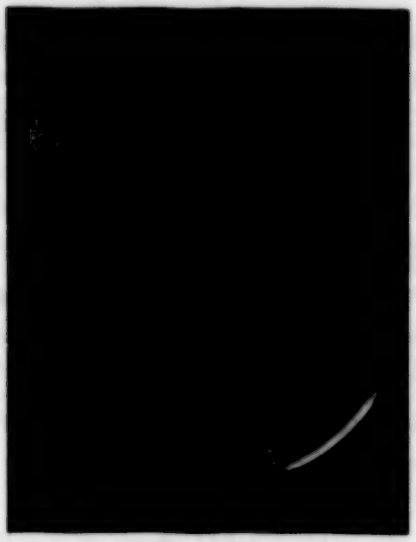


Fig. 4.

Fig. 5.

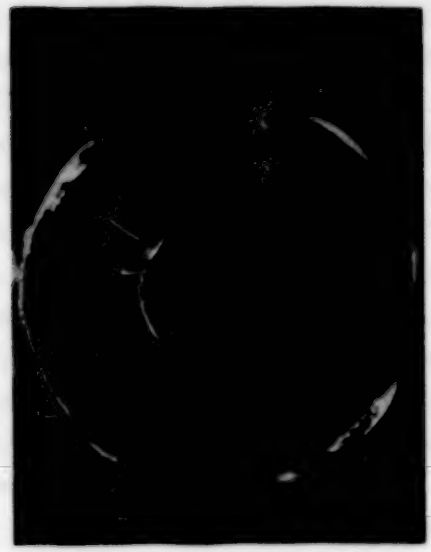


Fig. 6.

Fig. 7.

auch zu Aufnahmen von Absorptionskurven. Damit sind in einer folgenden Abhandlung zu beschreibende Versuche mit α-Teilchen herabgesetzter Reichweite ausgeführt worden. Die Beobachtungen geschehen sowohl visuell als auch auf photographischem Wege, wobei eine besonders lichtstarke Optik verwendet wird. Die Ausbeutezahlen sind

unter Berücksichtigung der verschiedenartigen Bedingungen, vor allem des sehr schiefen Austretens aus der Substanz, welches die wirksame Eindringungstiefe der α-Teilchen auf etwa 1 cm L. Ä. beschränken dürfte, gut vereinbar mit den sonst in diesem Institut gefundenen Werten. Das Verhältnis an Ausbeute zwischen Kohlenstoff und Aluminium beträgt nach diesen Versuchen etwa 1:2.

Die nach der Szintillationsmethode zuerst nachgewiesene Zertrümmerbarkeit der beiden ersten „Heliummultipeln" Kohlenstoff, nach Pettersson, und Sauerstoff, nach Kirsch, ist durch diese Untersuchung vollkommen bestätigt worden.

Den Institutsvorständen des Radiuminstituts, Herrn Prof. St. Meyer, sowie des I. und II. physikalischen Instituts der Universität, den Herren Prof. E. Schweidler und Hofrat G. Jäger, bin ich für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Herrn Dozent Hans Pettersson verdanke ich die Anregung zur Untersuchung, deren tatkräftige Unterstützung durch seinen bewährten Rat und die Überlassung der Versuchsapparatur.

Über die Zertrümmerung des Aluminiums durch α-Teilchen.

Von **Ewald A. W. Schmidt** in Wien.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 28. März 1927.)

Es wird eine eingehende Besprechung der Anordnung und Durchführung der Versuche des Verfassers nach der Szintillationsmethode gegeben. Auf die bestehenden Diskrepanzen mit den Meßresultaten von Rutherford und Chadwick wird hingewiesen und unter Bezugnahme auf die von Chadwick veröffentlichte Diskussion die Deutung der eigenen Versuche an Hand des Materials begründet. — Der Nachweis für die Zertrümmerung mit langsamen α-Teilchen bis zu 1 cm Reichweite herab wird erbracht. Die daraus folgende Verwendungsmöglichkeit von Po als α-Strahlungsquelle begünstigt wesentlich die weitere Ausgestaltung der Zertrümmerungsversuche. Die Zahl der Atomtrümmer übertrifft das Ergebnis der englischen Messungen um mehr als eine Größenordnung; eine Minimalreichweite der H-Teilchen aus Aluminium über 1 cm kann nicht festgestellt werden. Die Messungen des Verfassers erfahren in den gegebenen Grenzen eine volle quantitative Bestätigung durch Versuche mit anderen Nachweismethoden.

Von den Elementen, an denen die Zertrümmerbarkeit der Atomkerne durch α-Stöße festgestellt ist, nimmt das Aluminium bezüglich des Umfanges unserer Kenntnis von den Eigenschaften der dabei ausgesandten Teilchen eine bevorzugte Stellung ein. Die ersten Versuche Rutherfords[1]) im Jahre 1919, die Aussprengung von Atomfragmenten aus diesem Elemente nachzuweisen, hatten bekanntlich ein negatives Ergebnis. Die beobachteten Teilchen großer Reichweite verschwanden nach Entgasung des benutzten Materials. Man glaubte infolgedessen, für die Versuche mit Stickstoff Folien aus Aluminium zur Absorption der intensiven α-Strahlung verwenden zu dürfen, ohne einen störenden Effekt befürchten zu müssen. Aber schon 1921 gelang es Rutherford in Zusammenarbeit mit J. Chadwick[2]), durch verbesserte Nachweismethoden die Zerschlagung des Aluminiumkernes endgültig festzustellen. Es zeigte sich, daß die Al-Atomtrümmer sogar an Reichweite die aus Stickstoff ausgesprengten weit übertreffen.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß ein mit etwa 30 mg Äquivalent RaC elektrisch aktiviertes Scheibchen mit einer Al-Folie belegt wurde und die in der Richtung der auftreffenden α-Partikeln ausgeschleuderten Teilchen auf einem ZnS-Schirm zur Beobachtung kamen. Das gleichzeitige Auftreten von natürlichen H-Teilchen, größtenteils den

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. **37**, 581, 1919.
[2]) E. Rutherford und J. Chadwick, ebenda **42**, 809, 1921.

Wasserstoffverunreinigungen des Al entstammend, machte es unmöglich, die Beobachtung auf Teilchen mit weniger als etwa 30 cm Reichweite zu erstrecken. Für wachsende Werte derselben zeigte sich eine stetige Abnahme an Zahl der Teilchen. Die größte feststellbare Reichweite betrug 90 cm in Luft. Außerdem gelang der Nachweis von Teilchen, die unter Winkeln von 90 bis 180° gegen die Auffallrichtung der α-Partikeln aus dem Aluminium ausgesprengt werden. Sie wurden bis zu 67 cm Reichweite verfolgt. Die Zahl der ausgesandten Teilchen war in beiden Fällen von der gleichen Größenordnung und betrug etwa zwei Atomtrümmer von über 32 cm Reichweite für 10^6 auffallende α-Partikeln. Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde die Geschwindigkeit der α-Teilchen variiert. Es zeigte sich, daß Reichweite und Zahl der Atomtrümmer mit der Geschwindigkeit der aufschlagenden α-Teilchen wachsen. Die Verwendung von ThC ergab dabei die Möglichkeit, Reichweiten bis zu 8,6 cm auszunützen, während die Beobachtung mit langsameren α-Teilchen durch Abbremsung der Strahlung von RaC-Präparaten erreicht wurde. Im letzteren Falle konnten bei einer Restreichweite der α-Teilchen von 4,9 cm keine Atomtrümmer mit mehr als 32 cm Reichweite nachgewiesen werden. Aus diesem Versuche schlossen Rutherford und Chadwick, die Grenze der Zertrümmerungsfähigkeit von α-Teilchen gefunden zu haben. Ein weiterer Schritt der Cambridger Forscher [1]) war die gleichzeitig auch bei drei anderen Elementen ausgeführte Ablenkung der Atomtrümmer im Magnetfeld, wodurch die vorausgesagte Identität derselben mit den Kernen von Wasserstoffatomen (H-Teilchen, Protonen) größte Wahrscheinlichkeit erlangte.

Im Jahre 1924 wurde die Untersuchung an Al von Rutherford und Chadwick [2]) durch spezielle Beobachtung jener Teilchen fortgesetzt, welche den Kern unter 90° gegen die Primärstrahlrichtung verlassen. Diese Methode, von Kirsch und Pettersson [3]) zuerst angegeben, ermöglicht es, auch die langsamen H-Teilchen in die Untersuchung einzubeziehen, da sowohl der Störungseffekt durch natürliche H-Teilchen wegfällt, als auch gleichzeitig die Reichweite der an den Atomkernen gestreuten α-Partikeln im Falle des Aluminiums auf 4,5 cm herabgesetzt wird. Das Verhältnis der Gesamtmenge der beobachteten Atomtrümmer zur Zahl der α-Teilchen erlitt trotz neuerlicher Verbesserung des Zählmikroskops keine wesentliche Verschiebung. Die Zahl der aus einer 5 mm Luft äquivalenten Aluminiumschicht von α-Strahlen mit 7 cm Reich-

[1]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **44**, 417, 1922.
[2]) Dieselben, Proc. Phys. Soc. London **36**, 417, 1924.
[3]) G. Kirsch und H. Pettersson, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **5**, 20, 1924.

weite ausgelösten H-Teilchen wurde zu 1 auf 10^6 α-Partikeln gefunden. Eine besondere Bedeutung wurde der bei Aufnahme der Absorptionskurven gemachten Beobachtung beigemessen, daß beim Unterschreiten einer Reichweite von 13 bis 14 cm kein weiterer Anstieg an Zahl der Atomtrümmer eintrat. Die H-Teilchen schienen eine Mindestreichweite zu besitzen, eine Feststellung, welche Rutherford zur Stützung seiner Theorie des Kernaufbaues heranzog, auf die noch näher einzugehen ist. Auch die übrigen quantitativen Messungsergebnisse an den H-Strahlen aus Al schienen sich dieser Hypothese gut einzufügen.

Im Laufe der 1923 begonnenen Wiener Untersuchungen hatte sich unterdes das Bedürfnis ergeben, an den Eigenschaften der Atomtrümmer aus einem bestimmten Elemente genauere quantitative Messungen auszuführen, um zu derselben Kenntnis für andere Elemente durch leichtere und in kürzerer Zeit ausführbare Relativmessungen gelangen zu können. Die Wahl fiel auf das Aluminium. Der Umstand, daß es in Cambridge gewissermaßen zu einer Standardsubstanz wurde, sollte den Vergleich der hier und dort verwendeten Methoden erleichtern. Die in dieser Richtung größtenteils von mir ausgeführten Beobachtungen, über die zum Teil schon an anderen Stellen[1]) berichtet worden ist, sollen im folgenden zusammenhängend gebracht werden. Sie haben in den Hauptpunkten der Untersuchung zu unzweifelhaften Diskrepanzen mit den Cambridger Feststellungen geführt.

In der jüngst von J. Chadwick[2]) veröffentlichten Diskussion der Wiener Untersuchungen haben meine Beobachtungen an Aluminium eine besondere Würdigung erfahren, da sie dem Verfasser als charakteristisch für die bestehenden Differenzen zwischen den Wiener und Cambridger Messungen erscheinen. Ich möchte nun meinerseits durch eine eingehende Darlegung des Vorganges bei der Durchführung der Versuche deren Deutung begründen. Die von Chadwick in der Diskussion angeführten Korrekturen seiner mit Rutherford gefundenen Resultate, welche als eine weitgehende Annäherung an meine 1925 veröffentlichten Ergebnisse erscheinen, sollen bei dieser Gelegenheit besprochen werden. Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich mich dort, wo es sich um die Besprechung der angewendeten Versuchstechnik im allgemeinen und der optischen Hilfsmittel handelt, auf die in dieser Zeitschrift[3])

---

[1]) E. A. W. Schmidt, Wien. Ber. **134** [2a], 385, 1925; Mitt. Ra-Inst. Nr. 178; Naturwiss. **14**, 620, 1926.

[2]) J. Chadwick, Phil. Mag. (7) **2**, 1056, 1926.

[3]) ZS. f. Phys. **42**, 641, 1927.

veröffentlichte Erwiderung von Kirsch und Pettersson gegen die von Chadwick erhobenen Einwände berufen können. Sie stellt eine ins einzelne gehende Besprechung der in Wien gemachten Erfahrungen dar. Nur jene Punkte, welche sich auf Aluminium speziell beziehen, werden an Hand des Versuchsmaterials jeweils eingehend besprochen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist es notwendig, hinfort den Weg der historischen Darstellung zu verlassen und zu einer Gliederung der Untersuchungsergebnisse nach den drei Hauptfragen zu schreiten. Diese sind:

1. die Frage nach der minimalen Reichweite, welche ein α-Teilchen besitzen muß, um einen Al-Kern zu zertrümmern,

2. das Verhältnis der Zahl der Atomtrümmer zur Zahl der für ihre Auslösung erforderlichen α-Teilchen und

3. die Frage der Verteilung der Atomtrümmer über die verschiedenen Geschwindigkeitsbereiche (Minimalreichweite).

Die bei Behandlung der vorliegenden Fragen zu beobachtenden methodischen Gesichtspunkte berühren sich weitgehend. Ich habe mich deshalb zumindest bei den mit RaC als α-Strahler durchgeführten Versuchen bemüht, eine Apparatur zu konstruieren, die der Lösung des gesamten Fragenkomplexes möglichst entgegenkommt. Eine Beschreibung dieser Versuchsanordnung und ihrer Verwendungsweise soll vorangeschickt werden.

Anordnung und Durchführung der Versuche.

Der Beobachtung von Atomtrümmern nach der Szintillationsmethode stellen sich zwei Hauptschwierigkeiten entgegen. Die eine besteht darin, daß nur sehr wenige Kerntreffer von α-Teilchen zu einer Ausschleuderung eines Atomfragments führen, die zweite beruht auf der Lichtschwäche der von H-Teilchen hervorgebrachten Szintillationen. Dazu kommt, daß eine Begegnung der ersten Schwierigkeit durch Steigerung der Stärke des als α-Strahler benutzten RaC-Präparates stets mit einer Verschlechterung des zweiten Übels Hand in Hand geht. Die γ-Strahlung des Präparates erzeugt ein allgemeines diffuses Leuchten des Szintillationsschirmes, das die Beobachtung der feinen Lichtblitze, wie sie H-Teilchen erzeugen, ungemein erschwert. Bei allen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß die Zahl der sichtbaren Atomtrümmer relativ zur Zahl der erzeugenden α-Teilchen mit abnehmender Präparatstärke ständig wächst. Dieser Effekt erklärt sich zwanglos, wenn man bedenkt, daß mit der Abnahme des Schirmleuchtens, welche der Abklingung des Präparates folgt, eine

dauernde Verschiebung der Reizschwelle des Auges für die schwachen H-Szintillationen parallel geht.

Der Übergang von der Beobachtung der nach vorwärts ausgeschleuderten Teilchen auf jene Partikeln, welche unter 90° zur α-Richtung ausfliegen, bedeutet einen wesentlichen Fortschritt. Diese Anordnung ermöglicht es, den Szintillationsschirm vor der direkten Einwirkung der γ-Strahlung zu schützen. Auf die weiteren Vorteile dieser Anordnung wurde bereits hingewiesen (siehe S. 722). Sie stellt gewissermaßen ein Näherrücken mit dem Beobachtungsinstrument an den zerfallenden Kern dar, im Sinne eines Erfassens auch der langsameren Teilchen. Die von

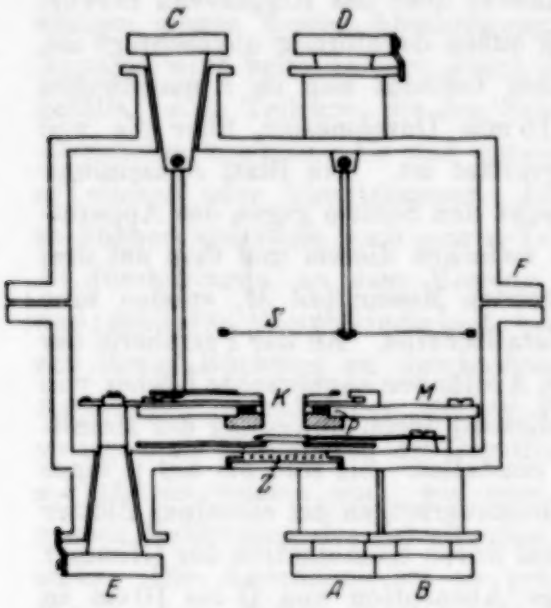


Fig. 1.

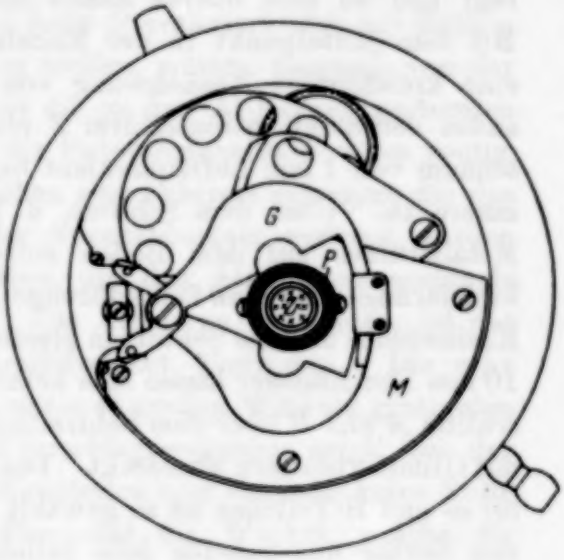


Fig. 2.

H. Pettersson geschaffene und von ihm so genannte „retrograde Methode" geht in der Ausnutzung dieser Vorteile einen Schritt weiter. Indem sie sich auf die Beobachtung der unter einem Winkel um 150° zur α-Richtung ausgeschleuderten Atomtrümmer beschränkt, erreicht sie eine Verringerung an Zahl der störenden gestreuten α-Teilchen und gleichzeitig eine Verkürzung der Reichweite dieser Teilchen, welche die Grenze für eine ungestörte Beobachtung der zahlreichen langsamen Atomtrümmer noch herabsetzt.

Fig. 1 und 2 zeigen die Verwendung der Petterssonschen Anordnung für den von mir zur quantitativen Untersuchung der Atomtrümmer aus Al konstruierten Apparate. Aus einer großen Reihe von Konstruktionsversuchen hervorgegangen, hat sich dieses Modell am besten bewährt und auch später erfolgreich zur Untersuchung anderer Elemente gedient.

Das Gehäuse des Apparates besteht aus einer zylindrischen Messingbüchse. Sie zerfällt in zwei ungefähr gleich große Teile, welche mit einem Planschliff dicht aneinanderpassen. Die Gesamthöhe des Gefäßes beträgt 10,5 cm, seine Weite 9,7 cm. Fig. 1 gibt den Schnitt längs der Zylinderachse wieder, Fig. 2 den Blick von oben in den unteren Teil des Gefäßes. Der Präparatträger P, ein Ring aus Invarstahl von 14 mm innerem und 20 mm äußerem Durchmesser, ruht auf einem in der Fig. 1 schraffiert gezeichneten Bleiblock, der in die dicke Messingscheibe M eingefällt ist. Er umschließt dabei einen in dem Bleistück angebrachten Kanal K von 10 mm Weite. Dieser Kanal ist mit einer dünnen Messingauskleidung versehen, die einige Millimeter über das Ringniveau hervorragt und an dem oberen Rande nach außen dachförmig abgeschrägt ist. Mit dem Mittelpunkt in der Kanalachse befindet sich im Apparatboden eine kreisförmige Ausnehmung von 15 mm Durchmesser, über die von außen der Szintillationsschirm Z eingekittet ist. Ein Blatt Aluminiumschaum von 1 mm Luftäquivalent bedeckt den Schirm gegen das Apparatinnere zu. Über dem Schirme, d. h. zwischen diesem und dem auf drei Metallstützen auf dem Boden aufruhenden Messingteil M, spielen eine kreisförmige und eine fächerförmige Metallscheibe. An der Peripherie der Kreisscheibe und des Sektors in gleichen Abständen angebrachte Löcher von 10 mm Durchmesser lassen sich koinzidierend durch Bewegung der Metallschliffe A und B über dem Schirmloch einstellen. Sie sind bis auf je eines mit Glimmerblättern überdeckt. Das Bremsvermögen der einzelnen Blätter für α- und H-Teilchen ist so gewählt, daß durch Kombination der Glimmer von Sektor und Scheibe jede beliebige Absorption von 0 bis 10 cm in Stufen von 0,5 bis 1 cm Luftäquivalent eingestellt werden kann. Die zentrische Einstellung über dem Schirme ist durch Einschnappvorrichtungen an den Schliffköpfen gewährleistet, so daß der Wechsel der Absorptionen auch bei völliger Dunkelheit leicht vollziehbar ist. Der Schliff E betätigt eine auf M angebrachte scherenartige Anordnung von zwei Segmenten G, die ein vollständiges Zudecken des Präparates gestattet. Diese Einrichtung ist in Fig. 2 ersichtlich. Sie zeigt die Schere geöffnet, wobei der Präparatring (schwarz gezeichnet) sichtbar wird. Vom Deckel ragen zwei weitere Schliffe in das Apparatinnere. Durch den einen, C, werden Glimmerringe zwecks Absorption der α-Teilchen über den Präparatring gebracht. Sie sind in der Figur durch eine dünne Linie bezeichnet und müssen eng am Kanalrand schleifen, damit die an ihnen gestreute Primärstrahlung nicht störend wirkt. Das Auswechseln der Substanzen S, Al-Blech und Folien verschiedener Dicke, der Objekte der Zertrümmerung,

wird durch Betätigung des Schliffes *D* besorgt. Das Al-Blech bestand aus im Vakuum geschmolzenem Metall und war ebenso wie die verwendeten Folien außerdem noch vor Gebrauch im Vakuum erhitzt worden. Möglichste Freiheit von okkludierten Gasen ist damit gewährleistet.

Vom Präparat *P* fliegen α-Teilchen nach allen Richtungen in das Apparatinnere. Alle Metallteile unterhalb des Ringniveaus und das Innere des Kanals *K* können von der Strahlung nicht getroffen werden. Andererseits lehrt ein Blick auf die Figur, daß auf den ZnS-Schirm nur Strahlen fallen können, die von der Substanzscheibe *S* oder vom Kanal oder schließlich von dem Gase im vom Schirm durch den Kanal gesehenen Raumwinkel ihren Ursprung nehmen. Am Kanalrand gestreute α-Teilchen können wegen dessen Abschrägung nicht zum Schirme gelangen. Der Apparat wird beim Versuch durch das Rohr *O* evakuiert oder mit Helium gefüllt. Alle Teilchen, die den Schirm treffen, müssen demnach von der Al-Scheibe kommen. Es sind entweder die an den Al-Kernen gestreuten α-Teilchen oder Atomtrümmer. Ist die Substanzscheibe *S* dünn genug, so können außerdem noch jene α-Teilchen zum Schirme gelangen, die das Al durchdringen, an dem Messing des Apparatdeckels gestreut werden und genügend Geschwindigkeit besitzen, um das Aluminium nochmals auf ihrem Rückweg zu durchsetzen. Um dieses zu vermeiden, ist das Apparatinnere mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen. Die sehr wenigen, am Kohlenstoff des Paraffins unter so großen Winkeln gestreuten α-Partikeln spielen nun, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, bei der großen Entfernung des betreffenden Wandteiles vom Schirme keine Rolle mehr. Die Anordnung ist so getroffen, daß die Winkel, welche die Bahnen der α-Teilchen mit der Flugrichtung jener von ihnen im Al ausgelösten Teilchen einschließen, die zur Beobachtung kommen, keine erheblichen Schwankungen erleiden. Sie liegen bei der beschriebenen Anordnung zwischen 140 und 160°. Die Zahl der an einer Al-Schicht von 1 mm Luftäquivalent gestreuten α-Teilchen von 7 cm Reichweite, welche auf 10 mm² der Schirmoberfläche fallen können, beträgt unter Zugrundelegung der Theorie von Rutherford-Darwin, bezogen auf die auslösende Strahlung 10^{-9}, die Reichweite der Teilchen etwa 3 cm. Diese Zahl nimmt mit abnehmender Primär-α-Geschwindigkeit mit der vierten Potenz derselben zu, ihre Reichweite proportional der Primärstrahlreichweite ab. Bei Beachtung dieser Daten können mit der beschriebenen Anordnung Atomtrümmer jeder beliebigen Geschwindigkeit bis zu Reichweiten von wenigen Millimetern herab beobachtet und ihre Geschwindigkeitsverteilung durch Verwendung der Glimmerabsorptionen, welche sie nahezu

senkrecht durchsetzen, bestimmt werden. Wenn auch so unterhalb der Reichweite der gestreuten α-Teilchen eine kurze Berechnung Aufschluß über das Ausmaß an Störung durch dieselbe gibt, so ist es doch erwünscht, auch gelegentlich während des Versuches sich ein Bild über die Art der beobachteten Strahlung machen zu können. Szintillationen von schnellen α- und H-Teilchen unterscheiden sich deutlich durch ihre Größe und Helligkeit. Bei Abnahme der Teilchengeschwindigkeit wird dieser Unterschied mehr und mehr verwischt. Um dem Beobachter Gelegenheit zu geben, jederzeit Szintillationen der beiden Kategorien in jeder gewünschten Stärke beobachten zu können, sind auf dem fächerförmigen Absorptionsträger je ein α- und ein H-Standard angebracht. Letzterer besteht aus einem Po-Präparat, bedeckt mit einem Paraffindünnschnitt. Den α- und natürlichen H-Teilchen kann die gewünschte Geschwindigkeit durch Abbremsung mit den Glimmern der darüber spielenden Kreisscheibe gegeben werden. Der Beobachter hat so jederzeit ein Urteil über seine momentane Zählfähigkeit. Durch Vorschaltung der mit dem Schliffe C bewegten Glimmerringe kann auch der zertrümmernden α-Strahlung jede gewünschte kleinere Geschwindigkeit erteilt werden. Völliges Zudecken des Präparates mit dem Scherenverschluß schneidet die gesamte Primärstrahlung ab, so daß die dann noch beobachteten Szintillationen von einer Verseuchung des Apparates durch radioaktive Substanzen herrühren müssen. Das Bleistück, auf welchem der Präparatring aufsitzt, schützt den Schirm vor direkter β- und γ-Bestrahlung, das aufgelegte Blattaluminium vor der Erhellung durch das sichtbare Leuchten, zu dem das Aluminium unter der intensiven α-Strahlung angeregt wird. Der Auswirkung der einen der beiden früher erwähnten Schwierigkeiten, nämlich der schlechten Sichtbarkeit schwacher Szintillationen gegen einen unruhigen Hintergrund, ist so möglichst begegnet. Sie wird weiter abgeschwächt mit der Verbesserung, welche hier hinsichtlich der anderen Schwierigkeit gefunden ist. Durch die Möglichkeit, die Beobachtung auf kleinere Reichweiten auszudehnen, wird, wie schon die ersten Versuche bewiesen, eine so erhebliche Steigerung an Zahl der Teilchen relativ zu jener der α-Partikeln erreicht, daß die Präparatstärke wesentlich herabgesetzt werden kann. Mußte bisher mit Präparatstärken von 20 bis 30 mg Äquivalent gearbeitet werden, so genügen hier solche von 2 bis 3 mg Äquivalent. Damit wird am wirksamsten die diffuse Erhellung des Schirmes verringert.

Die Ringform des Präparates bietet weiter den Vorteil, Ra C-Quellen geringer Flächendichte benutzen zu können, die viel leichter so herzu-

stellen sind, daß eine Verseuchung des Apparates durch Aggregatrückstoß auch bei Versuchen im Vakuum vermieden wird. Die Präparate wurden durchwegs nach der von H. Pettersson[1]) und G. Ortner und H. Pettersson[2]) ausgearbeiteten Kondensationsmethode verfertigt. Die durch mehrmaliges Kondensieren konzentrierte Emanation wird auf einem in Quarz eingeschliffenen Invarstöpsel, in dessen Oberfläche der zu aktivierende Ring dicht eingepaßt ist, während zwei bis drei Stunden ausgefroren erhalten. Dabei wird das gebildete Ra C durch den Rückstoß beim Zerfall der Muttersubstanz gewissermaßen in das Metall eingehämmert. Nach gründlicher Entfernung aller Emanationsreste durch Erhitzen bis zu schwacher Rotglut im Vakuum wird dann der Ring einer mehrmaligen Waschung in Alkohol und einem kräftigen Polieren unterzogen, wodurch die anfängliche zu große Präparatstärke auf einen Bruchteil herabgesetzt wird. Knapp vor Verwendung wird das Präparat aber stets noch durch Eintauchen in eine Kollodiumlösung mit einem Celluloidhäutchen von etwa 1 mm Luftäquivalent überzogen, um die Verseuchung durch Aggregatrückstoß auszuschalten. Dann erst wird das Präparat in den Apparat eingebracht, wobei der Kanal mit einem Messingstöpsel verschlossen ist, um etwa abgestreifte Fragmente radioaktiver Substanz vom Schirme fernzuhalten. Nach Entfernung dieses Stöpsels wird der Apparat geschlossen und evakuiert. Das geknickte Mikroskop ist direkt am Apparat festgeschraubt, wobei die Frontlinse des Objektivs mittels Ölimmersion den Schirm berührt. Der Beobachter ist durch 5 cm dicke Bleiwände vom strahlenden Präparat getrennt. Zu den vorliegenden Versuchen wurde das bei den Arbeiten in Wien für am geeignetsten befundene Szintillationsmikroskop Watson II benutzt. Bezüglich aller näheren optischen Angaben wie auch der Zählmethoden verweisen wir auf die erwähnte Abhandlung von Kirsch und Pettersson.

Die Minimalreichweite der zertrümmernden α-Teilchen.

Die Fig. 3 zeigt zwei Absorptionskurven von Atomtrümmern aus Aluminium, die mit Ra C-α-Teilchen mit einer restlichen Reichweite von 3,9 bis 4,1 cm bzw. 2,4 bis 2,6 cm erhalten wurden.

Die Messungen beweisen, daß Atomtrümmer mit mehreren Zentimetern Reichweite unter einem Winkel von rund 150° noch von α-Teilchen

[1]) H. Pettersson, Wien. Ber. **132** [2a], 55, 1923; Mitt. Ra-Inst. Nr. 155.
[2]) G. Ortner und H. Pettersson, Wien. Ber. **133** [2a], 229, 1924; Mitt. Ra-Inst. Nr. 166.

dieser Energie ausgelöst werden. Tabelle 1 gibt die hierzu gehörigen Zahlenwerte.

Tabelle 1.

Kurve A. α von 3,9 bis 4,1 cm.

Abs. in cm	Szint. pro Min.·mg
0	16,1
2	7,1
4	5,5

Kurve B. α von 2,4 bis 2,6 cm.

Abs. in cm	Szint. pro Min.·mg
0	8,1
1	4,2
2	2,4
4	1,6

Die Unbestimmtheit in der Angabe der α-Reichweiten rührt von der schiefen Durchsetzung der Primärabsorptionen her, welche bewirkt, daß ein Teil der α-Partikeln eine stärkere Abbremsung erfährt als der übrige. Die Dicke des Al war so gewählt, daß die betreffenden α-Teilchen in den Folien völlig zurückgehalten wurden. Der Haupteinwand, der mir von seiten der Cambridger Forscher gemacht wurde, ist der, daß ich die

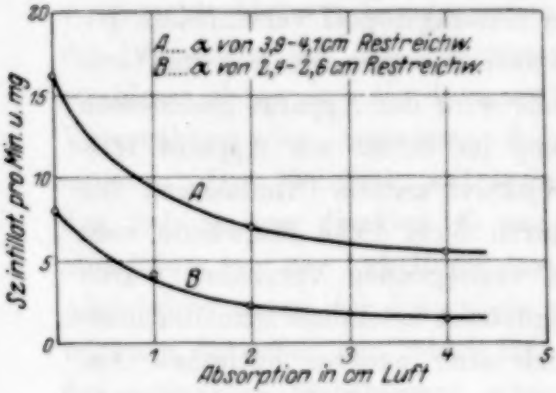


Fig. 3.

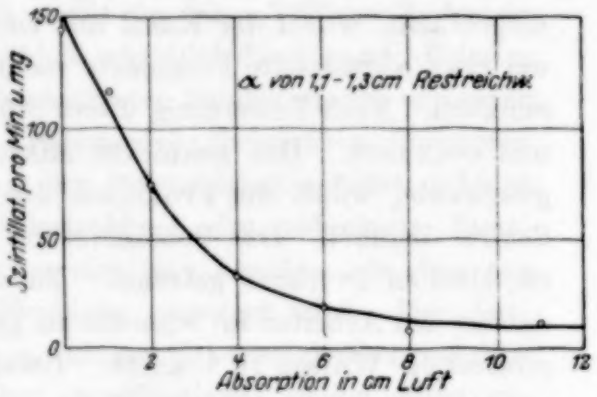


Fig. 4.

Szintillationen von gestreuten α-Partikeln mit solchen von H-Teilchen verwechselt haben soll. Nun betrug die nach der Stoßtheorie berechnete Reichweite der gestreuten α-Teilchen im Falle der Kurve *A* 1,7 cm, im Falle der Kurve *B* 1 cm, so daß nur der 0-Wert der Absorptionskurven mit einiger Unsicherheit behaftet sein kann. Für die allgemeine Form der Kurven ist jedoch die theoretisch ermittelte Korrektur belanglos. Tatsächlich glauben wir, daß unsere geübtesten Zähler dank der Verwendung der erwähnten α- und H-Strahlenstandards in der Lage sind, bis zu einem hinreichenden Grade α- und H-Szintillationen zu unterscheiden. Trotzdem ist eine solche subjektive Trennung aber in keinem Falle der Beurteilung der Resultate zugrunde gelegt worden.

Zahlreiche Versuche mit RaC ergaben, daß noch bis zu einer Reichweite von 1 cm herab die α-Partikeln H-Teilchen in großer Zahl aus Al auslösen. Um auch bei höheren Absorptionswerten messen zu können, muß eine große Ausbeute bei möglichst geringer Präparatstärke angestrebt werden.

Tabelle 2. α-Reichweite 1,1 bis 1,3 cm.

Abs. in cm	Szint. pro Min.·mg	Abs. in cm	Szint. pro Min.·mg
0	144	6	19
1	117	8	8,5
2	74	11	11
4	32,5		

Fig. 4 und Tabelle 2 geben ein Versuchsresultat, welches auf diese Weise durch Modifikation des beschriebenen Apparates erhalten wurde. Das gelang nur unter Verzicht auf definierte Winkel und damit Absorptionsbedingungen, so daß die betreffende Kurve nicht ohne weiteres in ihrem Verlaufe mit den vorangehenden vergleichbar ist.

Der Versuch zeigt aber, daß selbst von α-Teilchen mit bloß 1 cm Reichweite Atomtrümmer von ganz erheblicher Geschwindigkeit erzeugt werden. Während die Gesamtzahl der ausgelösten H-Teilchen nicht die erwartete Abnahme mit der Geschwindigkeit der Primärstrahlung aufweist, scheint die Zahl der Teilchen großer Reichweite mit abnehmender α-Geschwindigkeit rasch zu sinken. Dieser Umstand erklärt allein, warum den Cambridger Forschern bei einer Beobachtung im Reichweitenbezirke um 30 cm diese Atomtrümmer entgangen sind. Es ist indes durch die Versuche mit RaC nicht gelungen, die kritische Minimalgeschwindigkeit der α-Teilchen festzustellen. Von einem bestimmten Werte der Primärabsorption an bewirkt das unvermeidliche schiefe Durchsetzen derselben eine erhebliche und immer wachsende Reduktion der Zahl der wirkenden Teilchen. Die Präparatstärke müßte bedeutend erhöht werden, um diesen Verlust wettzumachen. Auf die Unmöglichkeit, mit starken RaC-Präparaten eindeutige Resultate zu erzielen, ist aber wiederholt verwiesen worden.

Vom Standpunkte der Versuchstechnik war aus den obigen Ergebnissen die wichtige Konsequenz zu ziehen, daß nunmehr auch Polonium mit seinen α-Teilchen von 3,9 cm Reichweite als Strahlungsquelle zu Zertrümmerungsversuchen in Betracht kommt. Die Vorzüge desselben gegenüber RaC liegen auf der Hand: Freiheit von durchdringender

Strahlung und Konstanz der Präparatstärke relativ zur Versuchsdauer. Diese Feststellung von der Verwendbarkeit des Po hat sich auch in der Folgezeit bei der Ausarbeitung anderer Methoden zum Nachweis der Atomtrümmer von großer Bedeutung erwiesen, ja diese zum Teil erst möglich gemacht. Hinsichtlich der Szintillationsmethode hat sie jedoch die gehegten Erwartungen nicht befriedigt. Es war bisher unmöglich, Po-Präparate von der notwendigen hohen Konzentration (mindestens 100 el. stat. Einh. pro 1 mm²) herzustellen, die der unumgänglichen Forderung genügen, den Apparat unverseucht zu lassen. Die Verwendung solcher Präparate in der beschriebenen Anordnung, die bis jetzt allein geeignet scheint, die Frage nach der unteren Grenze der Zertrümmerungsfähigkeit ihrer Lösung näher zu bringen, ist daher unzulässig. Eine Entscheidung wird wohl nur durch geeignete Versuche mit einem im Magnetfelde dispergierten α-Strahlenbündel möglich sein, welche indes auf erhebliche technische Schwierigkeiten stoßen. Durch Untersuchung der von Po-α-Teilchen aus Al nach vorwärts ausgeschleuderten Atomtrümmer das Problem zu lösen, war ebenfalls nicht angängig. UnserePo-Präparate geben stets eine gewisse Zahl von natürlichen H-Teilchen ab, mit einer der α-Geschwindigkeit entsprechenden Reichweite von etwa 16 cm in Luft. Die Beobachtung unterhalb dieser Grenze wird so unmöglich gemacht.

Die mit RaC gefundenen Resultate werden durch die Po-Versuche sowohl für die nach vorwärts wie für die nach rückwärts ausgeschleuderten Teilchen völlig bestätigt. Fig. 5 gibt das Schema einer Anordnung von Präparat P, Aluminium S und Schirm Z wieder, wie sie zur Untersuchung mit verkürzten α-Strahlen eines starken Po-Präparates verwendet wurde.

Das stark gezeichnete Stück in der Mitte der Al-Fläche S—S bezeichnet eine Zentralblende aus Eisen, welche die direkte Strahlung in der Richtung Präparat—Schirm auffängt. Sowohl die gestrichelt gezeichneten Primär- und Sekundärabsorptionen wie das 2,4 cm Luft äquivalente Al werden von den Teilchen unter ganz verschiedenen Winkeln durchsetzt. Die Kurven Fig. 6 haben daher rein informativen Charakter. Die Punkte liegen aber durchwegs außerhalb der Reichweite der Streuteilchen wie auch der im Al möglicherweise ausgelösten natürlichen H-Teilchen und bestätigen den Zertrümmerungseffekt mit α-Partikeln dieser Geschwindigkeit [1]).

[1]) Die angegebenen Werte der Primär- und Sekundärabsorptionen beziehen sich auf die tatsächlich nicht realisierte senkrechte Durchsetzung derselben. Sie erfuhren eine mittlere Erhöhung um 30 %.

Nach den von Rutherford und Chadwick entwickelten theoretischen Vorstellungen müßte ein α-Teilchen, um zertrümmernd zu wirken, eine bestimmte genügend große Bewegungsenergie besitzen, um zu einem gewissen kritischen Abstand vom Kernmittelpunkte vordringen zu können, wo die abstoßende Coulombsche Kraft in eine anziehende übergehen soll. Rutherford und Chadwick glauben die jener Minimalenergie entsprechende Mindestreichweite der zur Zerschlagung des Al-Kernes befähigten α-Teilchen experimentell gefunden zu haben. Der Wert 4,9 cm ist allerdings dabei für nach vorwärts ausgesandte H-Teilchen von über 30 cm Reichweite festgestellt worden, ein Verfahren, das nach unseren Erfahrungen zur Erfassung der H-Szintillationen wenig geeignet ist. Versuche über die α-Streuung an Al haben Rutherford und

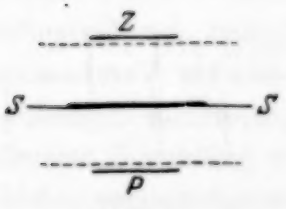


Fig. 5.

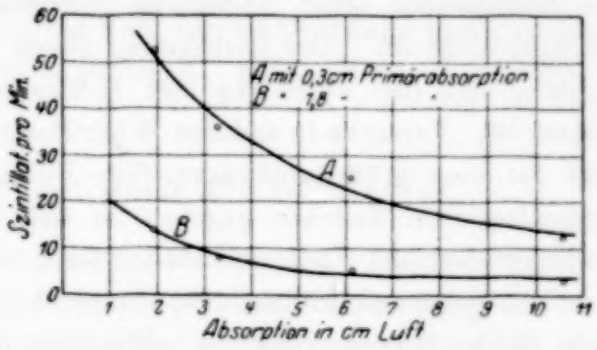


Fig. 6.

Chadwick[1]) zu dem Ergebnis geführt, daß diese für einen bestimmten Geschwindigkeitsbereich unternormal ist, d. h. die von der Theorie geforderten Zahlen an gestreuten Teilchen, die auch von uns bei den Korrekturen berücksichtigt wurden, liegen zu hoch. Das Minimum der Streuung wird bei einer α-Reichweite von etwa 4,9 cm erreicht, eine zahlenmäßige Übereinstimmung mit dem obigen Werte, die von Rutherford als Bestätigung desselben aufgefaßt wird. In seiner letzten Abhandlung hat Chadwick ohne besondere Hervorhebung eine Korrektur der Minimalreichweite der zertrümmernden α-Teilchen auf 3 cm vorgenommen. Mit dieser beträchtlichen Annäherung an meine Resultate, welche auch die Zertrümmerungsfähigkeit von Po-α-Teilchen in sich schließt, scheint also auf den Wert der zahlenmäßigen Koinzidenz mit dem Ergebnis der Streuversuche verzichtet worden zu sein.

Die Zahl der Atomtrümmer.

Es sei gleich vorausgeschickt, daß es trotz mehrjähriger Bemühungen nicht gelungen ist, mit Hilfe der Szintillationszählung einen gut definierten

[1]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. **50**, 889, 1925.

Wert für das Verhältnis der Zahl ausgelöster Atomtrümmer zur Zahl der erzeugenden α-Teilchen zu finden. Wohl konnten die Umstände, welche die Beobachtung der H-Szintillationen erschweren, reduziert werden, es war aber natürlich unmöglich, die im Sehvermögen des Beobachters begründeten Schwankungen der Empfindlichkeit zu eliminieren. Da man also durch einzelne, noch so sorgfältig angeordnete Versuche eine Reproduzierbarkeit der Werte nicht erreichen kann, so blieb bloß der Ausweg, Massenbeobachtungen zu machen und durch Mittelung über die erhaltenen Zahlen einen Minimalwert für das erwähnte Verhältnis abzuleiten. Ich habe speziell mit Ra C eine sehr große Zahl von Versuchen zu diesem Zweck im Winkelbereich von 150° gemacht. Der gewonnene Minimalwert zeigt, daß von einer Million α-Partikeln von Ra C etwa 30 H-Teilchen beim Durchsetzen einer Al-Schicht ausgeschleudert werden, die 1 cm Luft äquivalent ist. Der Berechnung dieses Wertes liegt die Annahme zugrunde, daß die Verteilung der H-Strahlen nach allen Richtungen konstant ist. Versuche in anderen Winkelbereichen haben keinen Anhaltspunkt für eine größenordnungsmäßige Verschiedenheit der Gesamtzahl ausgeschleuderter Teilchen gegeben, so daß die gemachte Voraussetzung berechtigt erscheint. Mit wachsender Dicke des getroffenen Aluminiums nimmt der gegebene Minimalwert entsprechend der größeren Absorption, welche die in tieferen Schichten ausgesprengten Atomtrümmer erleiden, nur langsam zu und erreicht bei völliger Absorption der α-Teilchen die Zahl von rund 100. Diese Werte übertreffen um mehr als eine Größenordnung die von Rutherford und Chadwick gefundenen Zahlen. Die von den Verfassern aus diesen berechnete Kerngröße müßte also eine dementsprechende Korrektur erfahren.

Wie zu erwarten war, haben die Versuche mit Polonium noch größere Ausbeuten ergeben, welche den Wert des Verhältnisses für völlige Ausnutzung der Po-α-Reichweite in Aluminium auf etwa 150 bis 200 pro 10^6 hinaufrücken. Trotz der günstigeren Sichtbarkeitsverhältnisse schwanken die Zahlen insbesondere im Bereiche der langsamsten, nur äußerst lichtschwache Szintillationen erzeugenden Teilchen erheblich. Besser liegen die Verhältnisse bei der Feststellung der Zahl der H-Teilchen großer Geschwindigkeit.

Fig. 7 gibt eine Kurve für H-Teilchen aus Al wieder, die nach vorwärts durch die α-Bestrahlung eines sehr hochkonzentrierten Po-Präparates ausgelöst sind. Die Zahl der Teilchen beträgt bei 18 cm 1 pro 10^6, bei 50 cm 5 pro 10^8, Werte die auch mit anderen Nachweismethoden ziemlich exakt reproduzierbar waren. Das Beispiel zeigt

außerdem die Überlegenheit der Versuche mit Po-α-Quellen. Ist es doch bei den mit derselben Anordnung und sogar etwas größerer α-Geschwindig-

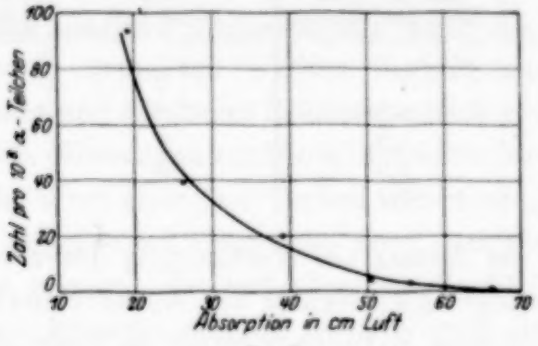


Fig. 7.

keit, jedoch unter Verwendung von Ra C von Rutherford und Chadwick ausgeführten Versuchen nicht gelungen, über 30 cm Reichweite zu beobachten.

Die Minimalreichweite der H-Teilchen.

Nach den theoretischen Annahmen Rutherfords müßte der geforderten Minimalenergie der zertrümmerungsfähigen α-Partikeln eine Minimalgeschwindigkeit der ausgelösten H-Teilchen entsprechen, welche diesen beim Durcheilen des Potentialgefälles von der kritischen Fläche ab erteilt wird. Eingangs wurde berichtet, daß Rutherford und Chadwick auch für diese Minimalgeschwindigkeit einen Wert gefunden haben, dem eine experimentell festgestellte Mindestreichweite der H-Teilchen aus Al von 13 bis 14 cm entspricht. In der Diskussion dieser Resultate wird von Rutherford und Chadwick darauf hingewiesen, daß der aus dieser Größe berechnete Wert für das Potential der kritischen Zone in sehr guter Übereinstimmung mit dem aus der Minimalgeschwindigkeit berechneten steht. Die erwähnte Korrektur des letzteren Wertes durch Chadwick zieht eine solche der Minimalreichweite der Atomtrümmer nach sich. Jedenfalls werden auf S. 1073 und 1074 Angaben gemacht, die darauf schließen lassen, daß der betreffende Zahlenwert auf 10 bis 12 oder sogar 9 cm herabgesetzt wurde.

Betrachten wir dagegen die früher wiedergegebenen Absorptionskurven, denen noch in Fig. 8 (Tabelle 3) zwei mit vollkräftigen α-Teilchen von Ra C aufgenommene hinzugefügt werden. Kurve *A* gilt für eine Al-Dicke von 1 cm Luftäquivalent, Kurve *B* für völlige Ausnutzung der α-Reichweite im Al.

Tabelle 3.

A. Al von 1 cm Luftäquivalent		*B.* Al von > 7 cm Luftäquivalent	
Abs. in cm Luft	Zahl der beob. Szint. pro Min.·mg	Abs. in cm Luft	Zahl der beob. Szint. pro Min.·mg
0	7	0	18,4
2	3,5	2	11,2
4	1,9	4	8
6	1,3	8	6,7
8	1,4		

Nirgends ist ein Ansatz zur Verflachung der Kurven zu bemerken, der auf eine Minimalgeschwindigkeit der Atomtrümmer hinweisen sollte. Die Zahl der ausgelösten H-Teilchen steigt im Gegenteil in allen Fällen zu kleinen Reichweiten hin stark an. Das geschieht durchwegs schon außerhalb der Reichweite der gestreuten α-Teilchen. Das langsame Anwachsen an Teilchenzahl für den Reichweitenbezirk von 5 bis 15 cm

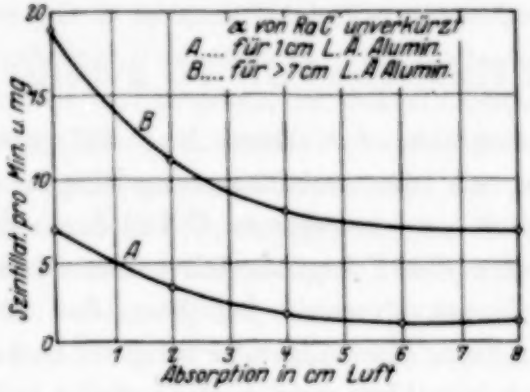


Fig. 8.

kann aber wohl ein Konstantbleiben vortäuschen. Der Umstand, daß die Messungen in Cambridge nicht unter 5 cm ausgedehnt wurden, mag in Verbindung mit den viel schlechteren Sichtbarkeitsbedingungen, die Versuche mit RaC-Präparaten von 20 bis 40 mg Äquivalent liefern müssen, die bestehenden Unterschiede erklären. Die aus der Absorption der langsameren Atomtrümmer im Al selbst erwachsende Schwierigkeit verhindert ein definitives Urteil über die Existenz einer Minimalreichweite unter 1 cm zu fällen. Chadwick vertritt die Ansicht (l. c. S. 1014), daß auf Grund seiner theoretischen Überlegungen H-Teilchen, die von α-Partikeln mit 3 cm Restreichweite erzeugt sind, wenigstens 9 cm Reichweite haben müssen. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß man sich dadurch nicht abhalten lassen darf, die Messungen auch unter diese Grenze auszudehnen. Denn eben auf diese Weise gelangt man zu Re-

sultaten, welche der Hypothese, auf der jene Berechnung fußt, jede experimentell bestätigte Grundlage entziehen. Wir sind aber mit dem Verfasser völlig einer Ansicht, wenn er fortfährt: „Um solche Partikeln zu beobachten, muß man die Untersuchung nicht bis in das Gebiet der gestreuten α-Teilchen ausdehnen." Eben deshalb wurde die retrograde Methode angewendet und damit der Störungsbereich soweit eingeschränkt, daß die angeführten Messungen eindeutig durchführbar waren.

Nun noch ein Wort über den Verlauf der Absorptionskurven. Sie geben gewiß den allgemeinen Charakter des Geschwindigkeitsspektrums der Atomtrümmer wieder. Es darf aber kein Zweifel darüber bestehen, daß ihnen in dieser Hinsicht nur eine beschreibende Bedeutung zukommt. Eine nähere Diskussion der Gründe, die für eine so vorsichtige Beurteilung bestehen, ist, soweit sie die Schwächen der Szintillationszählung betreffen, nach allem früher Gesagten wohl überflüssig[1]). Wohldefinierte Absorptionskurven erfordern außerdem Herabsetzung der Dicke der Substanzschicht, aus welcher die Atomtrümmer ausgelöst werden, auf wenige Millimeter Luftäquivalent, und genaue Kenntnis des Verhältnisses des Austrittweges der beobachteten H-Teilchen zur Eindringungstiefe der auslösenden α-Strahlen, ferner gleiche Durchsetzungswinkel der Absorptionen für alle Teilchenbahnen. Alle diese Momente setzen die Ausbeute bedeutend herab. Nur mit sehr starken Po-Strahlungsquellen besteht Aussicht auf Erfolg. Die vorhandenen hochkonzentrierten Po-Präparate besitzen den Nachteil einer starken Oxydation der Oberfläche. Das Po dringt teilweise in die lockere Oxydschicht ein, wodurch die gelieferte α-Strahlung inhomogen wird. Es ist bis jetzt nicht gelungen, Po-Präparate herzustellen, die den geforderten Ansprüchen genügen. Ein Verfahren zur Herstellung solcher Präparate wird derzeit vom Verfasser zusammen mit Frl. Dr. E. Rona ausgearbeitet. Auf die Feststellung von Maximalreichweiten wurde durchwegs verzichtet, sie können bestenfalls darüber eine Aussage machen, wo die Grenzen der Beobachtungsempfindlichkeit liegen.

Bestätigung der Resultate mit anderen Versuchsmitteln.

Die gewonnenen Ergebnisse haben in den Wiener Untersuchungen auch nach anderen Beobachtungsverfahren fast in allen wichtigen Punkten volle Bestätigung erfahren.

---

[1]) Es sei hier außerdem auf die Besprechung der Fehlerquellen durch H. Pettersson in seiner Abhandlung (ZS. f. Phys. **42**, 679, 1927) hingewiesen.

Die Messungen von G. Stetter [1]) zur Feststellung des Verhältnisses e/m an Atomtrümmern haben für Al zum ersten Male den definitiven Nachweis erbracht, daß die ausgesprengten Partikeln als Wasserstoffkerne (Protonen) anzusehen sind. Die Ausbeute, die Stetter für diese Teilchen erhält, steht in bester Übereinstimmung mit der von mir gefundenen. Dabei kann diesen Messungen unmöglich der Vorwurf der Verwechslung mit Partikeln anderer Herkunft gemacht werden. Die beobachteten Teilchen fallen in Geschwindigkeitsbereiche, denen Reichweiten von 1,1 bis 8,6 cm bzw. 1,8 bis 14,5 cm entsprechen. Der Verfasser weist darauf hin, daß die Hauptmenge Reichweiten von 2,5 bzw. 4 cm besitzen muß. Um den Beweis vollständig zu machen, daß nur wenige Teilchen auf die größeren Reichweiten fallen, hat Stetter Spezialversuche mit etwas geänderter Anordnung ausgeführt, bei denen Atomtrümmer mit Reichweiten von 0,87 bis 5,48 cm und etwa 0,44 bis 2,8 cm zur Beobachtung kamen. Nur im zweiten Falle zeigte sich eine merkliche Abnahme an Zahl. Selbst wenn man die Absorption im Al selbst berücksichtigt, betreffen die Messungen also überwiegend Teilchen, die nach Chadwick nicht existieren sollten. Wie Stetter bemerkt, kann demnach von einer Minimalreichweite um 9 cm keine Rede sein.

Herr Holoubek, dem die Sichtbarmachung der Nebelbahnspuren von Atomtrümmern einiger Elemente in seinem modifizierten Shimizu-Wilson-Apparate gelungen ist, hatte die Freundlichkeit, für mich durch Auszählung der Bahnen bei verschiedenen Absorptionen eine Bestimmung von Zahl und Reichweite der nach vorwärts aus Al durch Po-α-Teilchen ausgelösten Atomtrümmer vorzunehmen. Diese Messung wurde parallel und mit demselben Präparat ausgeführt, wie mein entsprechender Versuch, dessen Resultat Fig. 7 wiedergibt. Über ihr Ergebnis hat Herr Holoubek bereits kurz berichtet [2]). Eine genaue Beschreibung und Wiedergabe der erhaltenen Kurven wird an anderer Stelle erfolgen. Ohne auf die vorhandene überraschende zahlenmäßige Übereinstimmung allzuviel Gewicht zu legen, bestätigt der Versuch doch neben der Tatsache der Zertrümmerungsfähigkeit von α-Teilchen mit 3,9 cm Reichweite eine zumindest größenordnungsmäßige Reproduzierbarkeit der mit der Szintillationszählung bestimmten Werte nach einer völlig verschiedenen Arbeitsweise. Die Anordnung, welche Herr Holoubek in dieser Zeitschrift (s. S. 711) näher beschreibt, habe ich ferner zu Messungen

[1]) Siehe die Abhandlung von G. Stetter, ZS. f. Phys. **42**, 741, 1927.
[2]) R. Holoubek, Naturwiss. **14**, 620, 1926.

mit abgebremsten α-Teilchen von Po benutzt. Tabelle 4 zeigt das Ergebnis eines solchen Versuchs.

Tabelle 4a.

α-Reichweite cm	H-Reichweite cm	Zahl/Min.
2,3—2,7	> 3	40
0,9—1,6	> 3	13
0,9—1,6	> 4,6	4
0,9—1,6	[> 5,5	1]

Da die letzte Absorptionsstufe wegen einer erhöhten Verseuchung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet war, wurden die beiden letzten Punkte am Folgetag wiederholt. Es ergab sich:

Tabelle 4b.

α-Reichweite cm	H-Reichweite cm	Zahl/Min.
0,9—1,6	> 4,6	4
0,9—1,6	> 5,5	2,7

Herr Holoubek hat von diesen H-Teilchenbahnen photographische Aufnahmen gemacht, die in seiner Abhandlung reproduziert sind.

Für die Zertrümmerungsfähigkeit von Po-α-Teilchen haben schließlich auch die Untersuchungen der photographischen Wirkung der H-Strahlung aus Al von M. Blau [1]), wie die Messungen der Ionisationswirkung derselben durch M. Blau und E. Rona [2]) den Beweis erbracht.

Zusammenfassung.

Trotzdem die nach der Szintillationsmethode gewonnenen Resultate nicht geeignet erscheinen, die Grundlage zu exakten theoretischen Berechnungen zu liefern, dürften sie doch ihren Teil zur Aufklärung über den Vorgang der Atomzertrümmerung beitragen. Die Unstimmigkeiten mit den Resultaten der Cambridger Forscher sind dreifacher Art. Sie beinhalten: 1. die Frage der Mindestreichweite der zertrümmernden α-Teilchen, 2. die Ausbeute an Atomtrümmern und 3. deren Minimalgeschwindigkeit. Während die Zahl der Teilchen nach Chadwick auch mit den besten optischen Hilfsmitteln den am Anfang der Untersuchung gefundenen Wert von 2 pro 10^6 α-Teilchen aus einem Wegzentimeter Alu-

[1]) M. Blau, ZS. f. Phys. **34**, 285, 1925.

[2]) M. Blau und E. Rona, Wien. Ber. **135** [2a], 573, 1926; Mitt. Ra-Inst. 190.

minium nicht übersteigen soll, wird auf Grund der Versuche für die Minimalreichweite der zertrümmerungsfähigen α-Teilchen zuerst 4,9, später 3 cm, und für die Minimalreichweite der H-Teilchen ein Wert von 13 bis 14, später 9 bis 12 cm angegeben. Auf diese Zahlen hat die Cambridger Schule eine eingehende Theorie des Zertrümmerungsvorganges gestützt. Die hier dargelegten Untersuchungen beweisen dagegen, daß die Minimalreichweite der zertrümmerungsfähigen α-Teilchen unter 1 cm liegen muß [1]), ferner daß die Zahl der ausgesandten Atomtrümmer um mehr als eine Größenordnung höher liegt, als in Cambridge gefunden wurde, und schließlich, daß die Betrachtung der H-Teilchen verschiedener Reichweite keinen Anhaltspunkt für das Vorhandensein einer Minimalgeschwindigkeit derselben gibt, die mehr als 1 cm Reichweite entspricht. Die Einwände Chadwicks gegen diese Versuche sind nicht stichhaltig; zur Erklärung der Differenzen in den Resultaten bleibt somit bloß der Hinweis auf die Unterschiede zwischen den beiderseits verwendeten Methoden. Wir sind unseres Standpunktes um so gewisser, als die Ergebnisse auch mit anderen unabhängigen Forschungsmitteln bestätigt wurden. Diese Ergebnisse können nur in weiten Umrissen die Wege kennzeichnen, die eine Hypothese über den Vorgang der Atomzertrümmerung zu schreiten haben wird. Das ganze Gebiet ist so neu, daß der Forscher darauf gefaßt sein muß, bei einer Änderung der Untersuchungsmittel jeden Augenblick vor eine ganz unerwartete Erscheinung gestellt zu sein. Der mühevolle Entwicklungsgang, den die Bearbeitung dieses durch die bahnbrechenden Arbeiten Rutherfords eröffneten Forschungsgebietes bis jetzt zurückgelegt hat, beweist das zur Genüge.

---

[1]) A. Smekal (Naturwiss. **13**, 800, 1925) hat auf Grund theoretischer Überlegungen für den Fall von Stickstoff 0,5 cm als die wahrscheinliche untere Grenze der betreffenden α-Reichweite angegeben.

Die Massenbestimmung von Atomtrümmern aus Aluminium, Kohlenstoff, Bor und Eisen.

Von **Georg Stetter** in Wien.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1927.)

Mit dem früher beschriebenen Massenspektroskop für schnelle und seltene Korpuskularstrahlen werden nach entsprechender Weiterbildung der Methodik Spektralkurven der Sekundärteilchen aus den Elementen Al, C, B und Fe aufgenommen und außer α^{++}- und α^{+}-Teilchen in allen vier Fällen H-Teilchen (Fehlergrenze 5%) einwandfrei festgestellt; somit auch die Zertrümmerbarkeit dieser vier Atomkerne endgültig bewiesen. Die über Zahl und Reichweite der Atomtrümmer sich ergebenden Daten stimmen mit früher in Wien gefundenen Resultaten im großen und ganzen überein.

Einleitung. Vor etwa $1^1/_2$ Jahren habe ich in dieser Zeitschrift[1]) einen Apparat zur Massenbestimmung schneller und seltener Korpuskularstrahlen beschrieben, wobei hauptsächlich an die e/m-Bestimmung der bei der Atomzertrümmerung beobachteten „H^a"-Partikeln gedacht war. In derselben Arbeit konnte ich noch über erfolgreiche Messungen an α-Strahlen aus Polonium sowie an natürlichen H-Strahlen (aus Paraffin) berichten, später auch an α-Strahlen anderer Herkunft[2]). Anfang 1926 gelangen die ersten einwandfreien Versuche an Atomtrümmern aus Aluminium, die zusammen mit einer Diskussion der zahlenmäßigen Beziehungen im Massenspektroskop an anderer Stelle veröffentlicht sind[3]). Gelegentlich von noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen an Actinium, die gemeinsam mit Frl. E. Rona unternommen wurden, trat infolge Platzens einer sehr dünnwandigen Kapillare eine starke radioaktive Verseuchung des Apparates auf, die trotz gründlichster Reinigung nicht völlig beseitigt werden konnte und diesen auf längere Zeit unbrauchbar machte. Er mußte fast zur Gänze neu gebaut werden, um die Versuche mit Atomtrümmern, bei denen wegen der minimalen Ausbeute auch eine schwache Verseuchung einen Erfolg unmöglich macht, fortsetzen zu können.

Für die weitere Arbeit war zunächst beabsichtigt, womöglich andere Nachweismethoden zu verwenden, von denen die von G. Ortner und dem

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 158, 1925.

[2]) Phys. ZS. **27**, 735, 1926 (Vortrag, geh. a. d. Düsseldorfer Naturf.-Vers.); Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 34, 1926.

[3]) Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 181. Wien. Ber. **135** [2a], 1926; Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **19** B, Nr. 10, 1926.

Verfasser[1]) vervollkommnete elektrisch-akustische Methode derzeit die meisten Aussichten bietet; die Szintillationsmethode mußte ja wegen der schlechten Sichtbarkeit schwacher „*H*"-Szintillationen ausgedehnte Versuchsreihen außerordentlich mühsam und langwierig gestalten. Da jedoch einerseits die Adaptierung der neuen Methode für die Massenspektroskopie wieder zeitraubende Vorversuche erfordern wird, andererseits bei dem derzeitigen Stande unseres Forschungsgebietes eine verläßliche Feststellung des Charakters der Atomtrümmer wenigstens in einigen wichtigen Fällen äußerst wünschenswert erschien, wurde diesmal noch von einer derartigen Änderung Abstand genommen. Dieser Entschluß erwies sich auch deshalb als richtig, weil sich vom Standpunkt einer uns — mit allen Vorteilen und Mängeln — wohlbekannten Methode, wie es die Szintillationsbeobachtung ist, gewisse strittige Punkte sehr klar beurteilen lassen.

Allgemeines zur Versuchsanordnung. Um umständliche Neueichungen u. dgl. zu ersparen, wurde an der Konstruktion des Apparates nichts Wesentliches geändert. Das — angeblich besonders dicht — gegossene Gehäuse wurde innen und außen verzinnt, was aber nicht hinderte, daß bei der Druckprobe unter Wasser langsam Luftblasen aus den Poren perlten. Erst Umgießen mit Vakuumkitt brachte wieder vollständige Abhilfe. Als Träger für die Elektroden wurden diesmal statt der Hartgummiisolation geschliffene Glasplatten versucht, durch ebensolche Glasprismen distanziert. Zweifellos wird dadurch eine sehr genaue Justierung gesichert und wegen der geringeren Gasabgabe wäre auch eine höhere Durchschlagsfestigkeit der Anordnung zu erwarten. Es zeigte sich aber, daß in dem zweiten Punkte durchaus keine Verbesserung, sondern eher eine Verschlechterung erzielt worden war. Zwei Gründe kamen zur Erklärung in Betracht. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß Spuren von gewissen Salzen, wenn sie sich in der Nähe der Kathode, sei es auf der Antikathode oder auf benachbarten Apparatteilen befinden, so daß sie von den immer vorhandenen dunklen Elektronenströmen (schwachen Kathodenstrahlen) getroffen werden, den Durchschlag des Vakuums verursachen können. Glasteile spielen, wie es scheint wegen des Natriumgehaltes des Glases, eine ganz ähnliche Rolle. Um diesen unerwünschten Effekt zu vermeiden, wurden sämtliche Glasteile nach sorgfältiger Reinigung mit einer möglichst dünnen Schellackhaut überzogen. Tatsächlich war eine deutliche, wenn auch noch immer ungenügende Besserung der Durchschlagsverhältnisse festzustellen. Es ist nämlich noch der zweite Übelstand vorhanden, daß das Glas wegen seiner hohen Dielektrizitätskonstante

[1]) Phys. ZS. **28**, 70, 1927.

das Entstehen von Gleitfunken begünstigt[1]). Freilich ist dazu noch das Vorhandensein einer Gashaut nötig, die es im Hochvakuum eigentlich nicht geben sollte. Diese Gashaut verschwindet aber, wie auch hier der Versuch zeigte, erst nach stundenlangem Evakuieren, da ein Entgasen durch Erhitzung nicht möglich ist. Die Entladung selbst in weitgehendem Maße zur Entgasung heranzuziehen, ist ebenfalls untunlich, da nicht nur die polierten Elektrodenflächen dadurch leiden, sondern auch der Zinksulfidschirm durch das reichlich erzeugte Ultraviolett geschädigt wird. Die Gleitfunkenneigung konnte jedoch sehr vermindert werden durch Einbringen einer Steuerelektrode unter die Hochspannungsplatte, durch die ein annähernd zur Glasplatte normaler Kraftlinienverlauf bewirkt wurde. Von der Angabe weiterer Details soll hier abgesehen werden, da es sich offenbar noch nicht um die endgültige Form unseres Instruments handelt. Die Durchschlagsfestigkeit war trotz allem etwas geringer als bei dem alten Apparat, es wurden im allgemeinen nur 15 000, in einigen Fällen auf kurze Zeit 22 500 Volt angelegt, was einer Feldstärke von 75 000 bzw. 112 500 Volt/cm entspricht. Daß man darüber vorläufig nicht hinausgehen kann, hat aber keine Bedeutung, solange man, wie es bisher geschah, auf die Atomtrümmer kürzerer Reichweite ausgeht, für deren Ablenkung die angegebenen Feldstärken vollkommen ausreichend sind.

Einige Probemessungen zuerst mit dem magnetischen Felde allein und dann mit beiden Feldern ergaben die gleichen Apparatkonstanten wie für den ersten Apparat.

Spezielle Anordnung zur Atomzertrümmerung. Hier war vor allem die geeignetste α-Strahlenquelle zu wählen. Die idealste Substanz wäre ja Polonium wegen des Wegfalls der störenden β- und γ-Strahlung[2]).

Leider können Poloniumpräparate vorläufig nicht annähernd in der für diese Versuche notwendigen Stärke und Konzentration hergestellt werden. Ra C ist schwer ganz seuchenfrei (frei von anhängender Ra Em) zu bekommen und hat außerdem den Nachteil der raschen Abklingung,

---

[1]) Bei diesen Vorarbeiten hat sich ein an dem neuen Apparat angebrachtes Glasfenster als sehr nützlich erwiesen. Dieses war deshalb vorgesehen worden, weil man nach dem beabsichtigten Austausch des Zn S-Schirmes gegen die Ionisationseinrichtung den Eintritt des Durchschlages nirgends mehr hätte sehen können, außer etwa an einem kleinen Spannungsabfall am Transformator. Die parallel geschaltete Proberöhre ist jetzt, um die Apparatur zu vereinfachen und die Vakuumleitung zu verkürzen, weggelassen.

[2]) Siehe E. A. W. Schmidt, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 178. Wiener Ber. **134** [2a], 1925.

so daß man für den Versuch nur mit einer mittleren Präparatstärke rechnen kann, die viel niedriger ist als die Anfangsaktivität und die für diese Versuche kaum genügt. Die beste Quelle für unseren Zweck ist wohl die Emanationskapillare, ein mit Ra Em gefülltes Glasröhrchen, das allerdings sehr dünnwandig (10 μ und weniger) sein muß, um eine brauchbare Ausbeute an α-Strahlen zu ergeben; dafür hat man aber den Vorteil der Ausnützung von 3 α-Strahlern im Gleichgewicht (Ra Em, Ra A, Ra C). Die Arbeit mit einem so zerbrechlichen Gebilde, das sich zwischen unzarten Fingern sogleich in ein Häufchen Glasstaub verwandelt, hat freilich eine ziemlich heikle Versuchstechnik zur Folge, die sich aber bei einiger Übung sicher genug beherrschen läßt, um die Versuche durchzuführen und auch zu reproduzieren[1]).

Die verwendeten dünnwandigen Emanationsröhrchen zeigten übrigens noch eine interessante, für den Experimentator zunächst sehr lästige Erscheinung: sie werden vom äußeren Luftdruck eingedrückt. Darunter ist aber nicht etwa ein Bruch der Kapillarenwanderung zu verstehen, wie er bei sehr geringer oder ungleichmäßiger Wandstärke durch äußeren oder inneren Überdruck natürlich auch vorkommen kann, sondern die Glaswand biegt sich an der dünneren Seite im Verlauf von Stunden oder Tagen nach innen, so daß eine Kapillare, die am Abend noch vollkommen zylindrisch war, am nächsten Morgen wie ein kleiner Trog aussieht und etwa einen Querschnitt zeigt wie in Fig. 1 angedeutet.

Fig. 1.

---

[1]) Es sei an dieser Stelle nicht versäumt, auf die Gefahr physiologischer Schädigung, der man beim Arbeiten mit starken Ra-Präparaten (hier 100 bis 300 Millicurie) ausgesetzt ist, hinzuweisen [siehe auch Meyer-Schweidler, Radioaktivität (Teubner, 1916), S. 199]. Da wegen der Kleinheit der gleich zu beschreibenden Anordnung die genaue Justierung der Kapillare entscheidend für eine gute Ausbeute ist, mußte ich oft eine halbe Stunde und mehr darauf verwenden. Die Fingerspitzen, die das Werkzeug (Pinzette, Holzstäbchen und Papierstreifen) halten, sind der Strahlung am meisten ausgesetzt und zeigten regelmäßig nach achttägiger Latenzzeit die bekannten Radiumverbrennungen: Blasenbildung und Ablösung der Haut oft in mehrfacher Schicht. Die Ursache sind, wie man weiß, die β-Strahlen; aber nicht nur die β-Strahlen der Quelle kommen in Betracht, sondern mindestens in gleichem Maße die Sekundärstrahlung, die in dem Trägermetall (meist Messing) ausgelöst wird, wofür ich aus unfreiwilligen Versuchen an meinen Fingern sichere Anzeichen habe. Es traten nämlich Verbrennungen auf an Stellen, die von der Primärstrahlung unmöglich getroffen werden konnten, aber häufig an den erwähnten Metallteilen anlagen. Der Schutz weicher Lederhandschuhe, die den Fingern noch genügend Gefühl für zartes Arbeiten lassen, ist daher gar nicht zu verachten und setzt die erwähnten Wirkungen ganz bedeutend herab.

Die starke Volumsverminderung deutet auf einen Innendruck, der meist viel kleiner ist als der, bei dem die Kapillare abgeschmolzen war: vermutlich werden durch die intensive Strahlung die Gase zum Teil in die Glaswand getrieben. Daß bei dieser Verformung eine Verletzung auftritt, ist ausgeschlossen, da bei den großen Präparatstärken das kleinste Loch sofort durch die auftretende Verseuchung bemerkt würde. Ob es sich hier um eine rein thermische Wirkung oder eine andere Veränderung des Glases durch die Strahlung handelt, ist ohne ausführliche Versuche nicht zu entscheiden, da man zwar leicht die beim Zerfall entwickelte, aber nur sehr ungenau die durch die Luft abgeleitete Wärme berechnen kann. Eine Temperatur von 100° C genügt jedenfalls auch bei längerer Dauer nicht, um den Effekt hervorzurufen, wovon ich mich durch Blindversuche mit ungefüllten, evakuierten Kapillaren überzeugt habe. Es ist aber, wie man leicht überschlägt, durchaus möglich, daß bei der minimalen Wärmekapazität die Temperatur des Röhrchens auch einmal höher steigt, wenn gerade aus irgend einem Grunde die Wärmeableitung ungünstiger ist.

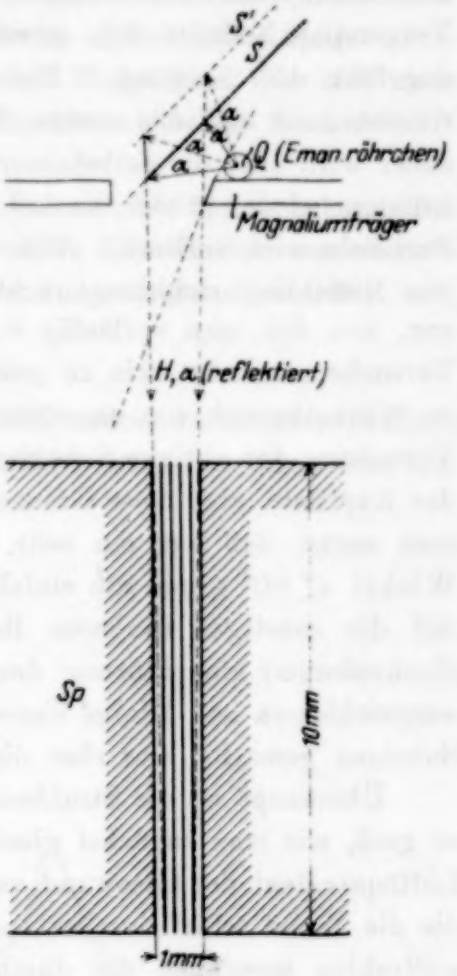


Fig. 2.

Da die beschriebene Formänderung die Strahlenausbeute stark herabsetzt, muß man die Kapillare davor bewahren, indem man sie zwischen den Versuchen, weil sie im Massenspektroskop hauptsächlich wegen der Verseuchungsgefahr nicht belassen werden kann, in einem anderen evakuierten Gefäß aufhebt.

Nach mehrfachen anderen Versuchen[1]) wurde schließlich folgende Anordnung von Quelle (Q), Substanz (S) und Spalt (Sp) gewählt (in Fig. 2 in den richtigen Maßverhältnissen, nur stark vergrößert, wiedergegeben).

Die Kapillare liegt auf einem horizontalen Trägerblech; neben und parallel zu ihr befindet sich in diesem ein etwa 2 mm weiter Spalt, der

[1]) Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 181. Wien. Ber. **185** [2a], 1926.

in einiger Entfernung über dem Parallelspaltsystem (*Sp*) so angeordnet ist, daß weder direkte noch an den Rändern gestreute α-Strahlung in den Parallelspalt gelangen, noch auch an dessen oberen Rändern Streustrahlung wirksam werden kann. Wegen der Schwierigkeit, das Röhrchen genau in der in Fig. 2 gezeichneten Lage anzubringen, liegt es in Wirklichkeit eher noch ein wenig weiter vom Rande entfernt. Über dem Trägerspalt befindet sich, gewöhnlich als Blech, die Substanz (*S*), unter ungefähr 45° Neigung. Ein größerer Winkel gegen die Horizontale scheint zwar auf den ersten Blick die Ausbeute etwas zu vergrößern; dabei wird aber die Selbstabsorption der in einiger Tiefe erzeugten Atomtrümmer wieder größer, so daß man gerade von den zahlreichen langsamen Partikeln viel verliert. Wie man sieht, liegt eine indirekte Methode [ein Mittelding zwischen „rechtwinkliger" und „retrograder" Methode][1]) vor, von der man vorläufig wohl kaum wird abgehen können, um die Versuche möglichst rein zu gestalten. Es kommt die Sekundärstrahlung im Winkelbereich von ungefähr 80° bis 150° zur Beobachtung. Durch die Verteilung der aktiven Substanz in Volumen bzw. an den Wänden (Ra C) der Kapillare, sind diese Grenzen wohl etwas verwaschen; immerhin kann man sagen, daß nur ein sehr kleiner Teil der Sekundärstrahlung einen Winkel $< 90°$ gegen die einfallende α-Strahlung hat, so daß im Hinblick auf die sonstigen sauberen Bedingungen dieser Versuche (Entgasung, Hochvakuum) eine Störung durch natürliche *H*-Teilchen aus Wasserstoff ausgeschlossen ist. Einige Versuche wurden übrigens mit zurückversetzter Substanz gemacht, was aber die Primärausbeute merklich verschlechtert.

Überhaupt ist die Strahlenausbeute aus einer derartigen Quelle nicht so groß, wie man zunächst glauben könnte; denn auch bei relativ kleinem Luftäquivalent der Glaswand verliert man einen großen Teil der Strahlen, die die Wand schief durchsetzen müssen. Wenn man etwa die Zahl der α-Strahlen berechnet, die durch eine Glaswand von $10\,\mu$ noch mit einer Restreichweite von mindestens 1 cm die Substanz treffen, so erhält man für Ra C ... 8 %, Ra A ... 7 %, Ra Em ... 6 % der allseitigen Strahlung. Dabei ist noch ein ausgenutzter Winkelbereich von 90° (gemessen von der Kapillarenachse als Scheitellinie) angenommen, der, wie man leicht sieht, nur für eine unendlich dünne Kapillare verifiziert werden könnte; in Wirklichkeit kommt man auf nicht viel mehr als die Hälfte. Zur

[1]) Bei einigen älteren Versuchen wurden zwei Kapillaren zu beiden Seiten des Trägerspaltes verwendet, über denen horizontal die Substanz befestigt war; dies entsprach etwa den Bedingungen der von Pettersson angegebenen retrograden Methode, gab aber eine ungünstigere Ausbeute.

Berechnung der Ausbeute an Atomtrümmern muß man natürlich wegen der Heterogenität der Strahlung über die verschiedenen Restreichweiten summieren oder, was für Überschlagsrechnungen genügt, die Zahl der einzelnen Gruppen mit einem entsprechenden Mittelwert multiplizieren. Hierbei wird man, um dem Umstand Rechnung zu tragen, daß über die Zertrümmerungsfähigkeit von α-Strahlen unter 1 cm nichts sicheres bekannt ist, die Strahlen, die mit einer Reichweite < 1 cm die Kapillare verlassen, unberücksichtigt lassen. In ähnlicher Weise kann man sich auch über die Zahl der zu erwartenden reflektierten α-Strahlen Rechenschaft geben.

Im folgenden sollen nun die Versuche mit den bisher behandelten Elementen Al, C, B, Fe besprochen und weitere Einzelheiten, soweit notwendig, gelegentlich ihrer speziellen Anwendung mitgeteilt werden.

Aluminium.

Da über Versuche mit diesem Element schon an anderer Stelle[1]) ausführlich berichtet worden ist, sollen hier zunächst nur kurz die

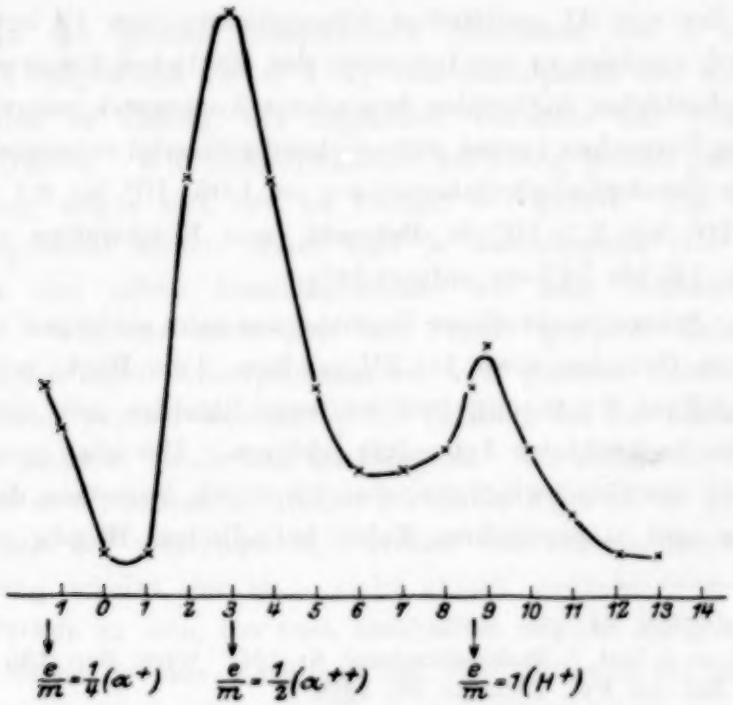


Fig. 3. Massenspektrum der Sekundärstrahlung aus Aluminium.

Resultate wiederholt, sowie der Vollständigkeit halber die erhaltene Spektralkurve noch einmal wiedergegeben werden (Fig. 3).

[1]) Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 181. Wien. Ber. **185** [2a], 1926; Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **19** B, Nr. 10, 1926.

Diese gibt die Intensitätsverteilung auf dem ZnS-Schirm, gemessen durch Auszählen der Szintillationen von Feld zu Feld[1]). Die Skale auf der Abszisse bedeutet Millimeter, ist aber sonst willkürlich. Als Resultat ergibt sich ein Maximum an der *H*-Stelle (richtig bei 8,8 mm) mit einer Abweichung von etwa 2% vom theoretischen Werte bei einer Fehlergrenze von $\pm 5\%$. Außerdem ist an der richtigen Stelle das Maximum der α^{++}- und sogar zum Teil der α^{+}-Strahlen zu sehen, obwohl, wie a. a. O.[1])[2]) ausführlich diskutiert, diese Maxima hier prinzipiell „unscharf" sein müssen. Die Ausbeute, aus der beobachteten Intensität in der oben angedeuteten Weise nachgerechnet, hatte gute Übereinstimmung mit dem von E. A. W. Schmidt[3]) angegebenen Werte für *H*-Strahlen aus Al, nämlich 30 pro Million α-Strahlen pro Zentimeter Luftäquivalent durchstrahlte Substanz, ergeben; auch die beobachtete Zahl reflektierter α-Strahlen stimmte befriedigend mit der Erwartung (s. Anm. 1, S. 757).

Neuere Versuche mit Al, zum Vergleich mit anderen Elementen angestellt, ergaben eine Bestätigung dieses Resultats. Da nun von anderer Seite[4]) nicht nur eine viel kleinere Ausbeute, sondern auch eine Minimalreichweite der von Al emittierten Atomtrümmer von 13 bzw. 9 cm behauptet wird, erschien es von Interesse, den möglichen Geschwindigkeiten der hier beobachteten *H*-Strahlen besonderes Augenmerk zuzuwenden. Bei den früheren Versuchen kamen, entsprechend zweierlei verschiedenen Feldstärken, die Geschwindigkeitsbereiche $v = 1{,}06 \cdot 10^9$ bis $2{,}1 \cdot 10^9$ cm/sec und $1{,}25 \cdot 10^9$ bis $2{,}5 \cdot 10^9$ in Betracht, was Reichweiten von 1,1 bis 8,6 cm bzw. 1,8 bis 14,5 cm entspricht[5]).

Da der Schwerpunkt dieser Bereiche aus sehr einfachen rechnerisch-geometrischen Gründen etwa bei $2^1/_2$ cm bzw. 4 cm liegt, würden selbst bei gleichmäßiger Verteilung jene härteren Strahlen nur einen kleinen Bruchteil der beobachteten Intensität erklären. Um aber ganz sicher zu gehen, wurde der Geschwindigkeitsbereich durch Versetzen der zwischen elektrischem und magnetischem Felde befindlichen Blende gegen lang-

---

[1]) ZS. f. Phys. **34**, 158, 1925.

[2]) Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 181. Wien. Ber. **135** [2a], 1926; Ark. f. Mat., Ast. och Fys. **19B**, Nr. 10, 1926.

[3]) Siehe E. A. W. Schmidt, Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforschung Nr. 178. Wiener Ber. **134** [2a], 1925.

[4]) E. Rutherford und J. Chadwick. Proc. Phys. London **36**, 417, 1924; J. Chadwick, Phil. Mag. **2**, 1056, 1926.

[5]) Zur Umrechnung ist hier immer die von H. Geiger angegebene kubische Beziehung verwendet; die Genauigkeit ist auch für kleine Reichweiten für diese Betrachtungen ausreichend.

samere Teilchen verschoben und außerdem bei zwei verhältnißmäßig kleinen Feldstärken Messungen gemacht. Es war bei 75 000 Volt/cm:

	Geschwindigkeit cm/sec	Reichweite cm
die mittlere	$1{,}33 \cdot 10^9$	1,95
„ kleinste [1])	$0{,}98 \cdot 10^9$	0,87
„ größte [1])	$1{,}76 \cdot 10^9$	5,48

Bei 58 000 Volt/cm reduzieren sich die Geschwindigkeiten auf das 0,77 fache, die Reichweiten etwa auf die Hälfte. Die Zählung ergab, daß bei dem ersten Versuch überhaupt keine merkbare Anderung der Ausbeute gegen die früheren Versuche, bei dem zweiten nur eine kleine Verminderung eintrat. Dies beweist, daß die Hauptmenge der hier beobachteten Atomtrümmer von der Verschiebung der oberen Grenze auch noch unter 5 cm nicht betroffen wird. Von einer Minimalreichweite bei den oben erwähnten Grenzen von 9 bzw. 13 cm kann also keine Rede sein.

Kohlenstoff.

Wegen des großen theoretischen Interesses, das C als Heliummultipel (Atomgewicht $12 = 3 \cdot 4$) vom Standpunkt der Kernforschung hat [2]), schien es richtig, die folgenden Versuche auf dieses Element zu konzentrieren. Wie außerordentlich schwierig jedoch gerade hier die Aufgabe lag, zeigte sich erst im Verlauf der Arbeit. Die von Kohlenstoff abgegebenen Atomtrümmer sind ja überwiegend von sehr kurzer Reichweite und geben dementsprechend nur sehr lichtschwache Szintillationen. Während diese aber bei relativ größerer Zahl, wie etwa bei Aufnahme einer Absorptionskurve, von geübten Beobachtern noch ziemlich sicher gezählt werden, ist die Zählung bei der kleinen Ausbeute in meinem Apparat schon sehr anstrengend. Da außerdem die Ausbeute bei C (siehe w. u.) bedeutend kleiner ist als bei Al, wird die physiologische Schwierigkeit der schlechten Sichtbarkeit zum ernsten Hindernis. Eine Verbesserung scheint der auch nicht gerade einfache Weg zu höheren Präparatstärken zu sein, der auch beschritten wurde. Es gelang für zwei der C-Versuche, je eine Kapillare mit 300 Millicurie Ra Em zu füllen. Die erste war schon nach einem Tage eingedrückt (siehe oben) und dann unverwendbar, der zweiten war ein längeres Leben beschieden. Die Resul-

[1]) Die Grenzgeschwindigkeiten sind für die Mitte des Parallelspaltsystems gerechnet; für die Spalträndер bekommt man natürlich noch eine gewisse Erweiterung des Bereiches, der aber gewichtsmäßig nicht in Betracht kommt.

[2]) H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 679, 1927.

tate waren aber in beiden Fällen unbrauchbar, weil, wie sich nach einigen derartigen Versuchen klar zeigte, die Augen durch die intensive Strahlung in kürzester Zeit (10 bis 15 Minuten) zur Beobachtung untauglich wurden. Die Zählergebnisse beginnen dann derartig zu streuen, daß man den Versuch verloren geben muß. Da es unmöglich ist, in so kurzer Zeit eine Spektralkurve aufzunehmen, auch wenn man alle Einstellungen usw. vorbereitet und die in einem anderen Zimmer dunkeladaptierten Zähler sogleich nach dem Eintritt in den Versuchsraum beginnen läßt, wurde einerseits der Bleischutz auf das räumlich mögliche Maximum vergrößert, andererseits so starke Strahlungsquellen nicht mehr verwendet. Weiter galt es, die Sichtbarkeitsbedingungen zu verbessern; nach nochmaliger Überprüfung der verfügbaren Proben wurde ein sehr gleichmäßiger dünner Schirm aus Sidotblende von Guntz in Nancy gemacht und zwischen Schirm und Mikroskopobjektiv eine Ölimmersion gebracht, was eine langsame Schlittenbewegung des Mikroskops nicht verhinderte. Ferner wurde zwischen die Polschuhe ein passendes Bleistück eingefügt, das den Weg für die gekrümmten Strahlen natürlich freiließ, die γ-Strahlung aber zum größten Teil absorbierte. Das Gesichtsfeld war dann nach Auslöschung des Schirmes mit rotem Lichte so dunkel, daß seine Begrenzung auch mit dunkeladaptiertem Auge zeitweise nicht gesehen wurde, die Sichtbarkeitsverhältnisse also auch für schwache Szintillationen so gut wie eben möglich.

Das Fehlen einer ausreichenden Intensität bei Reichweiten über 2 bis 3 cm bringt ferner eine Einengung des verwendbaren Geschwindigkeitsbereiches mit sich, da ja die untere Grenze — das Aufhören der Sichtbarkeit — unverschiebbar ist. Eine ungünstig gewählte Feldstärke [1]) konnte die Ausbeute stark beeinträchtigen; dafür bot der verhältnismäßig enge Bereich den Vorteil, daß die Blende hinter dem elektrischen Felde wegbleiben konnte, ohne die „Schärfe" zu beeinträchtigen. Daß das ohnehin unscharfe α-Bild dadurch noch unschärfer wird, ist deswegen ohne Bedeutung, weil die Verbreiterung ausschließlich nach der Seite kleineren e/m erfolgt [2]) und daher nach der H-Stelle zu ($e/m > {}^1/_2$) nicht stören kann. Die Linien α^{++} und α^{+} fließen dann zusammen,

[1]) Der Zusammenhang zwischen der sichtbaren „Szintillationsreichweite" und der wahren Reichweite, wie man sie experimentell etwa durch Nebelbahnen verifizieren oder nach Geigers Formel in genügender Annäherung berechnen kann, war ja bis vor kurzem (E. Kara-Michailowas' nicht abgeschlossene Versuche) nicht einmal für Strahlen von sicherem H-Charakter bekannt.

[2]) Siehe die Diskussion der Abbildungsverhältnisse in Mitt. a. d. Inst. f. Radiumf. Nr. 181.

weshalb bei diesen und auch bei den folgenden Versuchen dieser linke Teil der Spektralkurve wenig beachtet wurde, schon um die anderen, wichtigen Punkte in der kurzen Versuchsdauer besser belegen zu können. Man muß im Auge behalten, daß einem dabei Atomtrümmer von einem $e/m < {}^1/_2$ entgehen müssen; doch kann diese Frage bei anderen Einstellungen (α^{++} scharf) geprüft werden, was auch in zwei orientierenden Versuchen geschah — mit negativem Erfolg.

Die Ausbeute konnte außer durch die Weglassung der Blende noch verbessert werden durch Verwendung eines fünfteiligen Parallelspaltsystems statt der früher verwendeten sechs Teilspalte. Die damit verbundene Linienverbreiterung [1]) konnte in Kauf genommen werden. Von den zahlreichen Kohlenstoffversuchen war eine Anzahl unbrauchbar, teils wegen der oben angegebenen experimentellen Mängel, teils durch Indisposition der Beobachter [vorhergegangene Anstrengungen, γ-Strahlung, latente Erkältungskrankheiten usw.] [2]) Drei oder vier Versuche können als gut gelungen bezeichnet werden; der beste, dem eine mehrtägige Erholungspause der Beobachter vorangegangen war, ist in der Spektralkurve (Fig. 4) wiedergegeben (es sei aber — unter Vorwegnahme des Resultats — gleich betont, daß auch bei den weniger guten Versuchen stets H-Teilchen an der ihnen zukommenden Stelle gezählt wurden in einer die Streuung usw. überwiegenden Menge; nur war in diesen Fällen die Trennung von der α^{++}-Linie oder die Lage des Maximums überhaupt undeutlich). Die Strahlungsquelle war eine Glaskapillare, 9 mm lang, 0,55 mm weit, von einer Wandstärke von nur 6 μ an der der Substanz zugewendeten Seite. Füllung Ra Em von 150 Millicurie: γ-Strahlenschutz außer verschiedenen Metallteilen etwa 6 cm Blei, außen, wie üblich, mit Pappendeckel verkleidet. Guntz-Schirm, Öl-Immersion, Mikroskop Watson II mit Hartgummi-Augenstück (wegen der sekundären β-Strahlung). Das Material, in früheren Versuchen meist Acheson-Graphit, einmal auch Diamant, war zuletzt immer ein 0,04 mm starkes Kohlenstoffblech, das Herr Generaldirektor Dr. A. Lederer freundlichst zur Verfügung

[1]) Die Gesamtbreite des Systems bleibt nämlich konstant, die Einzelspalte sind daher etwas weiter (etwa 0,18 mm).

[2]) Die Beurteilung erfolgt natürlich nicht nach der mehr oder minder vorhandenen Übereinstimmung mit der Erwartung, sondern außer anderen experimenteilen Gesichtspunkten hauptsächlich aus der Übereinstimmung der Einzelzählungen (an gleicher Stelle) in sich: bei schlechten Beobachtern ergeben diese heiklen Zählungen oft sehr große Schwankungen. Solche Ergebnisse wurden nicht verwendet.

gestellt hatte und das nach Analysen im hiesigen chemischen Institut bis auf 1 Prom. aus reinem Kohlenstoff besteht.

In der Figur bedeuten die Abszisse wieder eine parallel zum Schirme laufende Millimeterskale, die Ordinaten die Zahl der Szintillationen auf einem Gesichtsfeld von $3 . 2^1/_4$ mm. Die ausgezogene Kurve ist aus Mittelwerten aller (vier) Beobachter zusammengestellt, die gestrichelte Kurve gibt die Zählergebnisse der an diesem Abend am besten arbeiten-

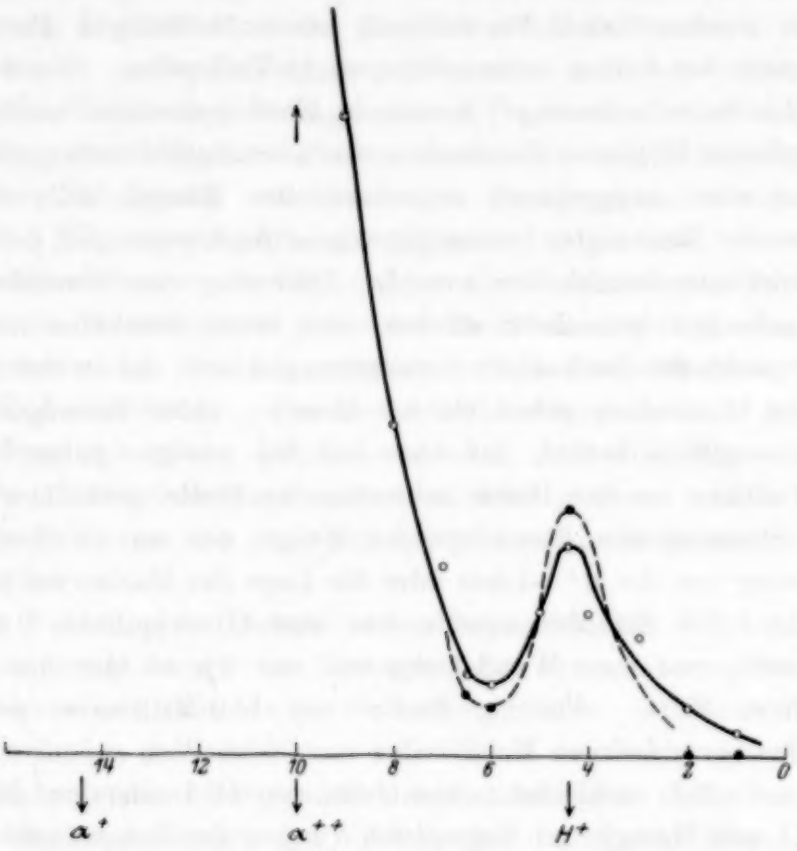


Fig. 4. Massenspektrum der Sekundärstrahlung aus Kohlenstoff.

den Beobachterin. Das Maximum an der *H*-Stelle läßt wohl keinen Zweifel mehr an dem Charakter der Atomtrümmer aus Kohlenstoff. Das aus maßstäblichen Gründen in der Figur nicht gezeichnete α^{++}(reflektiert)-Maximum, das bei diesen Versuchen, wie oben erläutert, nach links mit der α^+-Linie zusammenfließt, ist etwa fünfmal so hoch wie das H^+-Maximum. Diese — im Vergleich zum Aluminium — zunächst auffällige Tatsache erklärt sich sehr einfach durch den Wegfall der Geschwindigkeitsblende, die gerade die Zahl der α-Strahlen wegen des Überwiegens der langsamen Teilchen sehr stark beeinflußt. Ein — sonst

vergleichbarer — Versuch mit Blende ergab denn auch kaum die Hälfte der hier gefundenen α-Intensität.

Außerdem ist freilich die Zahl der H^+-Teilchen nicht nur im Vergleich zu den reflektierten α-Teilchen, sondern auch absolut, kleiner als erwartet, nämlich, wie auch Vergleichsversuche mit Aluminium zeigten, etwa die Hälfte der bei diesem Element gefundenen Zahl, während bisher ein Verhältnis 3 : 4 (C : Al) angenommen wurde. Zur Erklärung kommt folgendes in Betracht: erstens geben Pettersson und Kirsch[1]) selbst an, daß sich das obige Verhältnis ohne das vom Al herrührende Hintergrundsleuchten zuungunsten des Kohlenstoffs verschieben müßte[2]). Zweitens ist die Zertrümmerungsfähigkeit zwar bei Al bis zu etwa 1 cm Reichweite gesichert, bei C aber nicht; in Petterssons Versuchen wird aber mit nahezu homogenen α-Strahlen von RaC oder Po gearbeitet, während meine Emanationskapillare ein Strahlengemisch liefert, in dem die kleinen Reichweiten überwiegen. Drittens bezieht sich jenes Verhältnis auf einen etwas verschiedenen Winkelbereich, viertens wäre es schließlich denkbar, daß von den sonst beobachteten H-Teilchen aus C ein Teil — wegen der kleinen Geschwindigkeit — durch Einfangung eines Elektrons neutralisiert wäre: diese H^0-Teilchen würden in meinem Apparat, der nur die H^+-Strahlen feststellt, natürlich nicht zur Beobachtung gelangen. Obwohl es nach allem, was man über die Umladung bisher weiß, nicht wahrscheinlich ist, daß diese bei H-Strahlen in dem durch Szintillationen noch sichtbaren Gebiet schon zu einem merkbaren Prozentsatz auftritt, wurden doch diesbezüglich einige Experimente gemacht, die in einer anschließenden Notiz beschrieben werden und die zeigten, daß dieser Effekt zur Erklärung der obigen Ausbeute-Differenz nicht in Frage kommt.

Bor.

Die e/m-Bestimmung für die Atomtrümmmer aus diesem Element war nun eine verhältnismäßig leichte Sache. Eine Störung durch die reflektierten α-Strahlen ist ja wegen der niedrigen Atomnummer von B auch bei den wie für C erweiterten Bedingungen nicht zu erwarten; die Reichweite der Atomtrümmer aber ist im Mittel etwas größer als bei Kohlenstoff, die Sichtbarkeit bei Anwendung der gleichen Mittel also besser.

---

[1]) Atomzertrümmerung, S. 120.

[2]) Inzwischen haben weitere Versuche von H. Pettersson (ZS. f. Phys. **42**, 679, 1927) tatsächlich ein Verhältnis 1 : 2 ergeben, so daß die hier besprochene Abweichung nicht mehr besteht.

Käufliches „Bor amorph“ von Kahlbaum wurde in dicker Schicht auf eine Paraffinunterlage aufgepreßt und die Anordnung so getroffen, daß der rechte Winkel nicht unterschritten werden konnte, um natürliche *H*-Strahlen aus der Unterlage sicher auszuschließen. Das Präparat enthält nach freundlicher Information der Firma Kahlbaum mindestens

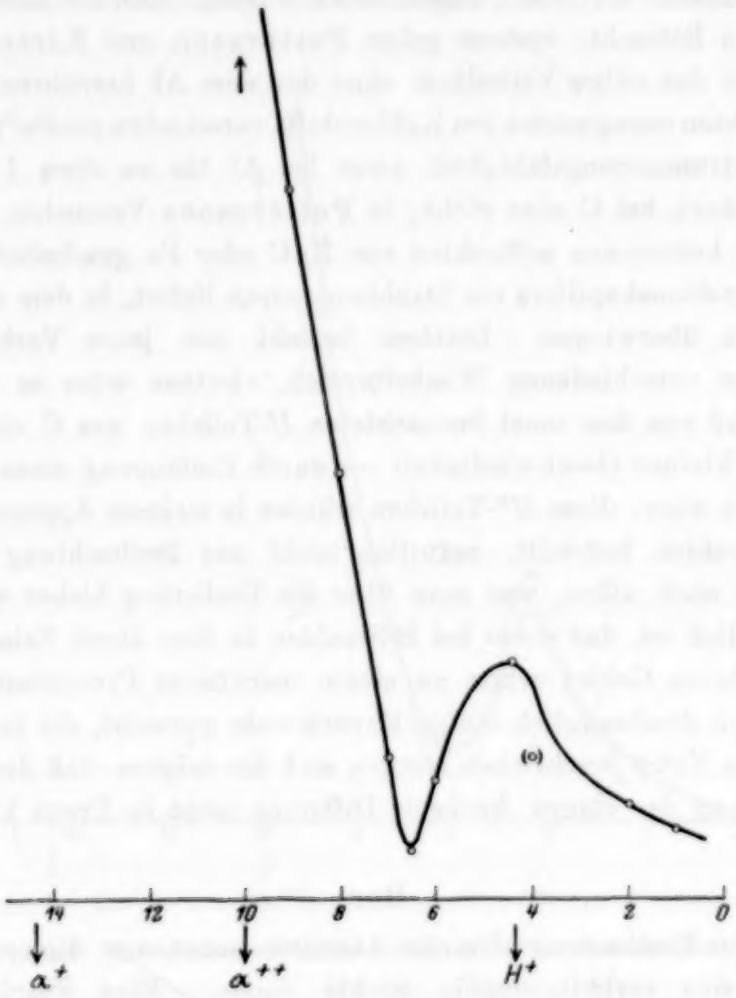


Fig. 5. Massenspektrum der Sekundärstrahlung aus Bor.

90 % reines Bor; die möglichen Verunreinigungen, nämlich Mg, O, eventuell auch N, geben aber, wie bekannt ist, eine kleinere, sicher keine größere als die hier gefundene Ausbeute, so daß der hier gemessene Effekt sicher dem Bor zuzuschreiben ist.

Zwei Versuche genügten zur einwandfreien Aufnahme des Massenspektrums, das wiederum ein deutliches Maximum an der *H*-Stelle aufwies (Fig. 5).

Bei dem hier wiedergegebenen Versuch war Quelle RaEm von 210 Millicurie in einem Röhrchen von der Wandstärke 9 μ (Luftäquivalent etwa 18 mm). Daß das *H*-Bild etwas breiter erscheint (besonders nach links) als bei C, hat vielleicht seine Ursache in dem größeren Geschwindigkeitsbereich; im übrigen darf man den Details der Kurvenform kein zu großes Gewicht beimessen, weil hier, wie auch sonst, die meisten Zählungen bei den wichtigen Punkten (Maximum und Minimum) vorgenommen wurden, so daß die Zwischenpunkte wegen der beschränkten Versuchsdauer natürlich weniger gut belegt sind.

Die Ausbeutefrage könnte man wohl nur an Hand einer größeren Zahl von Versuchen sicher beantworten; man kann aber sagen, daß die Zahl der *H*-Partikeln ungefähr ebenso groß ist wie bei C. Was die α-Teilchen betrifft, so scheint ihre Zahl etwas größer als bei vergleichbaren Kohlenstoffversuchen zu sein, wohl auch die Geschwindigkeit übernormal; Bestimmtes läßt sich aus dem vorliegenden Material jedoch noch nicht sagen.

Eisen.

Außer den drei im vorigen behandelten Leichtelementen B, C und Al, schien es wünschenswert, wenigstens ein Element höherer Atomnummer noch in die Untersuchung einzubeziehen. Von den Stoffen, über die schon andere Versuche vorliegen, wählte ich Eisen, das ja nach Kirsch und Pettersson zahlreiche „*H*“-Partikeln gibt. Gegenüber dem Vorigen ergibt sich die Komplikation der großen Zahl von reflektierten α-Strahlen (wegen der größeren Kernladung des Fe-Atoms), da dann die α-Linie nicht nur intensiver, sondern auch breiter wird, wohl wegen der Streuung, die die geometrisch gegebene Begrenzung des Strahlenbildes erweitert. Dieser bei einigen älteren Versuchen gemachten Erfahrung mußte bei den (fünf) letzten Serien Rechnung getragen werden. Eine Wiederherstellung des sechsteiligen Spaltsystems wäre natürlich von Vorteil gewesen, wurde aber wegen der Schwierigkeit dieser Präzisionsarbeit zunächst unterlassen und der Erfolg zeigte, daß das Fünfersystem für die Untersuchung von Fe gerade noch genügte. Für schwerere Elemente wird ein System mit engeren Teilspalten nicht zu entbehren sein. Eine Verbesserung brachte die Wiedereinführung der Geschwindigkeitsblende sowie die Verwendung eines Streuschutzes aus Aluminiumblech über den Polschuhen. Das Material war reinstes schwedisches Walzeisen (Blech) und wurde außerdem vor den Versuchen entgast. Diese Substanz wurde nun sukzessive vom Kapillarenträger zurückversetzt, um die

störende Intensität der reflektierten α-Strahlen zu vermindern, die ja mit wachsendem Streuwinkel verhältnismäßig rasch abnimmt. Die Verschiebung nach rückwärts (oben) betrug z. B. in drei Versuchen 0,5 mm, 1 mm (Substanz S' in Fig. 2) und 2 mm. Die drei in Fig. 6 wiedergegebenen Spektralkurven zeigen wohl am besten, wie es auf diese Weise gelang, aus dem schmäler werdenden α-Bild das H^+-Maximum, das dabei natürlich auch etwas kleiner wird, herauszuschälen.

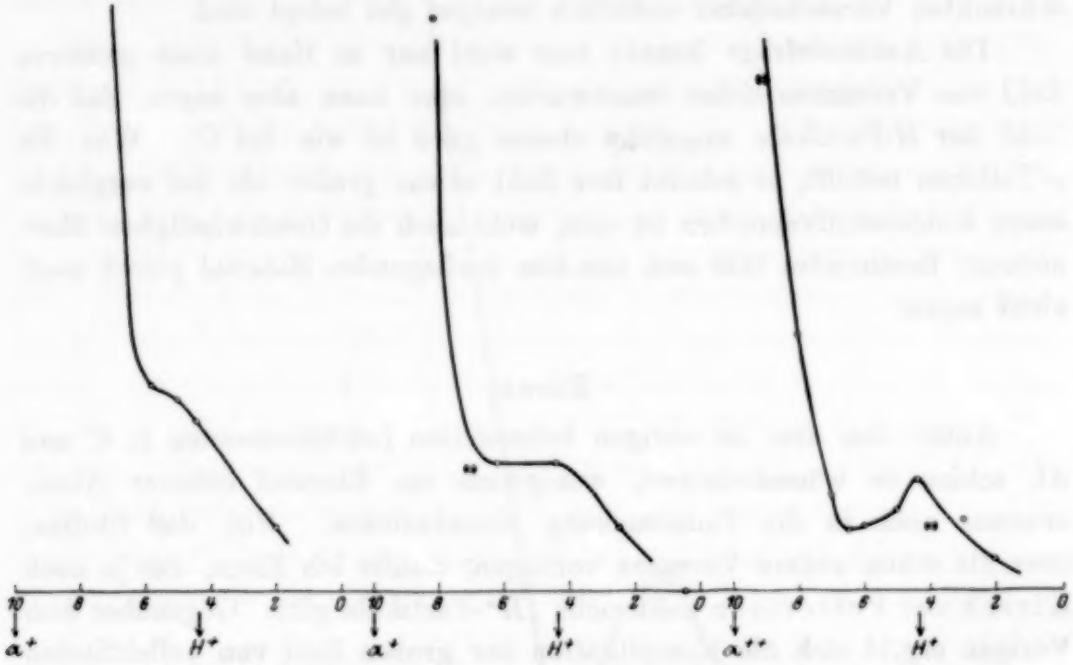


Fig. 6. Massenspektra der Sekundärstrahlung aus Eisen I bis III.

Die drei Kurven sind allerdings nicht streng vergleichbar, weil die experimentellen Bedingungen nicht ganz die gleichen waren (z. B. ist bei dem ersten Versuch noch keine Geschwindigkeitsblende verwendet), der erwartete Gang in der Verteilung ist aber ohne weiteres erkennbar. Die α-Intensitäten dürften sich ungefähr wie 3 : 2 : 1 verhalten, eher sind die Verhältnisse etwas größer; es ist ja unmöglich, so viele Teilchen zu zählen, man kann sich aber, da die genauen Daten hier ohne Bedeutung sind, mit Schätzungen begnügen. Auch über die H-Ausbeute kann ich vorläufig keine verläßlichen Zahlen geben, hauptsächlich aus dem Grunde, weil — aus Ausbeutegründen — die Eisenversuche meist erst am dritten oder vierten Versuchstag einer Kapillare gemacht wurden, wo eben die Augen der Beobachter schon etwas ermüdet sind. Immerhin kann man sagen, daß die Zahl der aus Eisen abgegebenen H-Teilchen mindestens

doppelt so groß ist wie aus Aluminium, was mit den Ergebnissen von Kirsch und Pettersson nicht im Widerspruch steht[1]).

Zusammenfassung. Mit dem früher beschriebenen Massenspektroskop bzw. einem neuen, unverseuchten Exemplar davon, an dem nur einige mehr technische Änderungen gemacht waren, wurden Versuche zur Bestimmung des Quotienten e/m (Ladung : Masse) für die bei α-Bestrahlung von den Elementen Al, C, B und Fe emittierten Teilchen (Atomtrümmer) vorgenommen. Von der experimentellen Methodik ist hervorzuheben: der Gebrauch von äußerst dünnwandigen Emanationsröhrchen als Primär-Strahlungsquelle (und deren Behandlung), Anwendung einer indirekten Methode, die Störungen durch natürliche H-Strahlen ausschließt, endlich Schaffung optimaler Sichtbarkeitsbedingungen, um auch sehr weiche Strahlen einigermaßen sicher zählen zu können (nicht zu starkes, aber gut ausgenütztes Präparat, Bleischutz für den Zn S-Schirm und für den Beobachter, ausgesuchtes Zn S, Ölimmersion, lichtstarkes Mikroskop mit kleinem Gesichtsfeld, Vermeidung von Metallteilen am Auge). Von der Szintillationsmethode wurde aus Gründen des Zusammenhanges mit früheren Experimenten und der leichteren Beurteilung abweichender Resultate anderer Physiker vorläufig nicht abgegangen.

Die so aufgenommenen Spektralkurven ergaben: erstens, daß außer reflektierten α^{++}- und α^{+}-Teilchen in allen untersuchten Fällen auch echte H^{+}-Teilchen, d. i. mit einem Fehler von höchstens $\pm 5\,\%$ Wasserstoffkerne, die eine einfach positive Elementarladung tragen, auftreten; also auch den letzten Beweis für die Zertrümmerbarkeit der vier Elemente B, C, Al, Fe. Zweitens, daß die Zahl dieser H-Teilchen mit anderen an den Wiener Instituten gefundenen Ergebnissen im großen und ganzen übereinstimmt. Drittens zeigten besondere Versuche mit Al, daß

[1]) Es könnte bei oberflächlicher Betrachtung der Ausbeuteverhältnisse zunächst befremden, daß bei meinen Versuchen die Zahl der reflektierten α-Strahlen immer bedeutend größer erscheint als die der H-Strahlen, während bei den von Pettersson-Kirsch angegebenen Resultaten gerade das Umgekehrte der Fall ist. Daß dieser Widerspruch nur ein scheinbarer ist, sieht man sofort, wenn man die Verschiedenheit der beiderseitigen Anordnungen ins Auge faßt. Erstens ist nämlich der mittlere Reflexions(Streu-)winkel bei mir bedeutend kleiner, zweitens aber wird bei den meisten anderen Zertrümmerungsversuchen mit homogenen α-Strahlen der vollen Reichweite gearbeitet, während die von mir benutzte Emanationskapillare ein Strahlengemisch liefert, in dem die ganz kurzen Reichweiten überwiegen. Da nun die Zahl der bei einem bestimmten Winkel reflektierten α-Strahlen mit abnehmender Geschwindigkeit sehr rasch zunimmt (nach der Theorie $\sim 1/v^4$), ist es klar, daß durch diesen Umstand das obige Verhältnis sich vollkommen — in der beobachteten Weise — ändern muß.

die Hauptmenge der emittierten Atomtrümmer bei Reichweiten unter 5 cm liegt, ein Resultat, das nach den vorliegenden Experimenten auch für die drei anderen Elemente ungefähr gelten muß.

Den Herren Hofrat Professor Dr. Gustav Jäger und Professor Dr. Stefan Meyer danke ich für ihr freundliches Interesse an dieser Arbeit, sowie allen Kollegen für gelegentliche Unterstützung; zu ganz besonderem Danke bin ich den Beobachtern Frl. Dr. M. Blau, Dr. E. Kara-Michailowa, Dr. E. Rona und Herrn Dr. E. A. W. Schmidt verpflichtet, die ihre Augen und ihre Zeit in aufopfernder Weise für die meisten dieser Versuche zur Verfügung gestellt haben.

Wien, II. physikalisches Institut der Universität, März 1927.

Zur Umladung langsamer H-Partikeln.

Von **Georg Stetter** in Wien.

(Eingegangen am 22. März 1927.)

Es wird durch Versuche gezeigt, daß H^0-Teilchen, also elektrisch neutrale Partikeln, von den bei der Atomzertrümmerung usw. beobachteten H-Partikeln keinen merklichen Bruchteil darstellen können.

Anläßlich von Vergleichen der Ausbeute an Atomtrümmern bei Reichweitebestimmungen usw. einerseits, bei der Massenbestimmung andererseits tauchte die Frage auf, ob nicht die bei den ersteren Versuchen gezählten H-Teilchen schon zum Teil ihr Elektron eingefangen haben könnten, also H^0-Teilchen, rasch bewegte Wasserstoffatome, wären. Bei der Szintillationszählung würden sich H^+- und H^0-Teilchen voraussichtlich nicht unterscheiden, im Massenspektroskop könnten aber selbstverständlich nur die H^+-Teilchen zur Beobachtung gelangen. Der daraus folgende Ausbeuteunterschied müßte besonders bei der Zählung von H-Partikeln sehr kleiner Reichweite (Geschwindigkeit) merkbar werden, da ja nicht daran zu zweifeln ist, daß auch bei diesen Strahlen die Wahrscheinlichkeit der Umladung mit abnehmender Geschwindigkeit wächst.

Wie zur quantitativen Beurteilung der Frage frühere experimentelle und theoretische Arbeiten herangezogen werden können, soll weiter unten gezeigt werden; zuerst seien die Versuche beschrieben, durch die festgestellt werden sollte, ob der Effekt überhaupt vorhanden bzw. nachweisbar ist. Versuche im magnetischen Spektrum von E. Kara-Michailova[1]) haben nämlich gezeigt, daß die Szintillationssichtbarkeit der H-Strahlen schon ziemlich weit vom Ende der theoretischen Reichweite (die von der wahren Reichweite nicht sehr verschieden sein dürfte) aufhört. Wenn die Umladung erst in diesem Gebiet stärker einsetzt, mußte sie natürlich unbeobachtbar bleiben.

Der erste Versuch bestand einfach darin, daß ein nahezu paralleles H-Strahlenbündel in einem starken Magnetfeld abgelenkt und an der unabgelenkten Stelle nach Szintillationen gesucht wurde. Die Quelle war eine Emanationskapillare von etwa 60 Millicurie; unter ihr befand sich 20 μ Paraffin und Glimmer von 7,25 cm Luftäquivalent, darunter

[1]) In extenso noch nicht veröffentlicht; s. G. Kirsch und H. Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 641, 1927.

ein vierteiliges Parallelspaltsystem. Da die α-Strahlen mit maximal 58 mm Restreichweite die Kapillare verlassen konnten, haben wir unter Berücksichtigung der Absorption ein H-Strahlengemisch von maximal etwa 16 cm Reichweite, in dem die weichen Strahlen aber beträchtlich überwiegen. Die Gesamtzahl der Szintillationen auf dem Schirm (ohne Magnetfeld) war ungefähr 30 bis 40 pro Sekunde (geschätzt). Nach Einschaltung des Magnets blieben ein bis zwei Szintillationen pro Minute, die aber auch an anderen Stellen des Schirmes in ungefähr gleicher Zahl auftraten und daher als Streustrahlung angesehen werden müssen. Daß die Zahl der gestreuten Teilchen nicht größer war, war wohl einem Belag der Polschuhe mit paraffiniertem Papier zuzuschreiben.

In dem Ergebnis hätte man schon ein negatives Resultat sehen können, wenn nicht gerade die Nullstelle des ZnS-Schirmes ein ziemlich starkes diffuses Leuchten, herrührend von der γ-Strahlung der Quelle, gezeigt hätte. Die gesuchten Teilchen müssen ja eine verhältnismäßig kleine Geschwindigkeit haben, also lichtschwache Szintillationen geben, die bei einigem Hintergrundsleuchten eben verborgen bleiben. Der Versuch mußte also so gemacht werden, daß das Hintergrundsleuchten wegfiel.

Da ich auf die Emanationskapillare als Quelle und auf das unmittelbare Anlegen an das Paraffin aus Ausbeutegründen nicht verzichten konnte, kam zu diesem Zwecke nur eine zweifache Ablenkung in Betracht. Hierzu wurde das Massenspektroskop in folgender Weise benutzt: Die H-Strahlenquelle war in derselben Weise zusammengestellt wie oben, die Kapillare hatte etwa 75 Millicurie. Hinter dem elektrischen Felde waren einige Zentimeter Blei so eingefügt, daß die um etwa 5^0 abgelenkten H-Strahlen auf eine Stelle des Schirmes auftrafen, die, eben wegen des Bleischutzes, kein merkliches diffuses Leuchten mehr aufwies. Nun wird durch einen zwischen elektrischem und magnetischem Felde (an Stelle der Geschwindigkeitsblende) eingefügten Aluminiumschaum von 1 bis 2 μ Dicke den elektrisch abgelenkten H^+-Teilchen Gelegenheit zur Umladung gegeben, so daß in das magnetische Feld ein Gemisch von H^+- und H^0-Teilchen, entsprechend dem Umladungsgleichgewicht bei der betreffenden Geschwindigkeit, eintritt. Die Gesamtzahl dieser Strahlen wird zunächst auf dem Schirm ausgezählt; nach Einschalten des Magnetfeldes bleiben dann die H^0-Partikeln zurück, während die H^+-Teilchen vollständig (die härtesten um etwa 20 mm) weggebogen werden. Es wurde nun zunächst ohne Magnetfeld bei konstantem (elektrischem) Ablenkungswinkel, aber mit verschiedenen elektrischen Feldern gezählt, so daß nacheinander H-Strahlen von einer mittleren (theoretischen) Restreichweite von 2 cm,

1 cm und $^1/_2$ cm auf den Schirm kamen (die — stark verminderte — Anzahl bei der letzten Einstellung ist ohne Zweifel zum größten Teil den benachbarten größeren Reichweiten zuzuschreiben. Der Bereich mußte nämlich — schon aus Ausbeutegründen — ziemlich weit genommen werden: die Verteilung im elektrischen Spektrum ist ja wegen der Proportionalität der Ablenkung zum reziproken Quadrat der Geschwindigkeit besonders ungünstig). Es waren bei den ersten zwei Einstellungen zwei bis drei Szintillationen pro Sekunde, also 120 bis 180 pro Minute sichtbar (bei der dritten weniger als die Hälfte). Nach Ablenkung der H^+-Teilchen durch Einschalten des Magnetfeldes verblieben sechs bis neun Teilchen pro Minute. Der Effekt blieb jedoch auch ohne elektrisches Feld von ähnlicher Größe und auch auf anderen Schirmstellen gab es fast ebensoviel Partikeln. Die Streuung, der wohl wenigstens die Hälfte der Szintillationen zuzuschreiben ist, mußte bei diesem Versuch ja viel mehr ausmachen als bei dem vorigen, weil der Paraffinbelag der Polschuhe wegen der Hochspannung und des dazu erforderlichen Hochvakuums durch Aluminiumblech ersetzt werden mußte. Ein Argument für die Existenz von H^0-Partikeln wäre eine Senke (der Intensität) zwischen der H^0-Stelle und dem harten Ende der abgelenkten H^+-Strahlen gewesen, wofür tatsächlich eine Andeutung vorhanden war. Da aber diese Zwischenstelle von der gerade durchgehenden γ-Strahlung getroffen und daher zu schwachem Leuchten erregt war, kann man in dieser Verteilung keinen entscheidenden Beweis für den Nachweis von H^0-Partikeln sehen. Die Beobachtungen gestatten aber die Angabe einer oberen Grenze für deren Zahl: auch bei den kleinsten noch „sichtbaren" Reichweiten übersteigt das Verhältnis H^0/H^+ sicher nicht 5 Proz. Da die bisherigen Ausbeutezahlen kaum diese Genauigkeit in Anspruch nehmen, ist die obige Angabe zur Beurteilung der eingangs gestellten Frage vollkommen ausreichend: die Zahlen abgelenkter und unabgelenkter H-Strahlen sind ohne Rücksicht auf den Umladungseffekt vergleichbar, auch dann, wenn es sich um Strahlen von nur wenigen Zentimetern Reichweite handelt.

Ein derartiges Resultat konnte man von vornherein von zwei Seiten her vermuten: auf Grund der Messungen an Wasserstoffstrahlen einerseits, an α-Strahlen andererseits. Die ersteren beziehen sich auf Kanalstrahlen von — im Vergleich zu unseren H-Strahlen — sehr kleiner Geschwindigkeit [1]). Eine — allerdings recht weite — Extrapolation ergibt, daß bei den in unserem Falle vorliegenden Geschwindigkeiten das Verhältnis H^0/H^+

[1]) Siehe z. B. E. Rüchardt, Handb. d. Phys. XXIV, S. 94 u. ff.

sehr klein sein muß. Die Messungen an α-Strahlen [1]) lassen, wenn man die Vorstellungen der Fowlerschen [2]) Theorie verwendet, sogar eine zahlenmäßige Angabe zu. Es wird nämlich das Verhältnis H^0/H^+ rund ein Viertel des Wertes für He^+/He^{++} (wegen des kleineren Ionisationspotentials des H^0); aus den Messungen für den letzteren Wert ergibt sich für den Quotienten H^0/H^+ bei 1 cm Restreichweite rund 3 Proz., bei $^1/_2$ cm erst etwa 10 Proz., ein Resultat, das in Anbetracht der in dem zweiten Falle schon verschwindenden Sichtbarkeit mit den Ergebnissen der hier beschriebenen Versuche nicht in Widerspruch steht.

Eine quantitative Erforschung der Umladung von H-Partikeln wird man nach alledem als ziemlich aussichtslos ansehen müssen, bis nicht andere Beobachtungsmethoden die Erfassung der allerkürzesten Strahlen ermöglichen.

Wien, II. physikal. Institut der Universität, März 1927.

---

[1]) E. Rutherford, Phil. Mag. 47, 277, 1924.
[2]) Ebenda 47, 416, 1924.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Der Gradient in der positiven Säule der Glimmentladung.

II. Sauerstoff, Luft, Wasserdampf, Helium, Argon, Krypton, Xenon, Quecksilber.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. März 1927.)

Aus den Versuchen über die Abhängigkeit des Gradienten der positiven Säule der Glimmentladung von Gasart, Stromstärke, Weglänge und Rohrradius ergeben sich folgende Gesetze: 1. Die einfache Gleichung

$$\text{Grad} = C\,\frac{l^{m-1}}{r^m}$$

gilt für mehratomige Gase unabhängig von der Stromstärke und für einatomige Gase, wenn der Quotient i/r konstant gehalten wird. Bei allen mehratomigen Gasen ist $m = 1/3$, bei allen einatomigen Gasen $m = 1$. 2. Bei Variation der Stromstärke gilt bei einatomigen Gasen die erweiterte Formel

$$\text{Grad} = C\,\frac{l^0}{r\left(1 + a\,\frac{i}{r}\right)}.$$

Die vorliegende Untersuchung ist die unmittelbare Fortsetzung der vor kurzem erschienenen Arbeit[1]) über den Gradienten der positiven Lichtsäule der Glimmentladung in Stickstoff, Wasserstoff und Neon. Die Versuchsanordnung und das Berechnungsverfahren sind die gleichen wie dort.

1. Sauerstoff. Der Sauerstoff wurde elektrolytisch hergestellt und durch langsames Hindurchströmenlassen durch größere Mengen Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet. Tabelle 1 enthält die Messungsergebnisse für ein Rohr von 15 mm Radius und 1 m Länge.

In Tabelle 1 bedeutet u_1 die Temperatur der Rohrwand, u_2 die mittlere Übertemperatur und T die mittlere absolute Temperatur des Gases, p den gemessenen Gasdruck, l die aus diesem Druck und der Temperatur T berechnete mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, wobei für $p = 1$ mm und $t = 293^0$, $l = 1$ gesetzt ist. Endlich ist C die Konstante der Gleichung

$$\text{Grad} = C\,.\,l^{-2/3}. \qquad (1)$$

Tabelle 1 zeigt, daß diese Formel (1) für Sauerstoff ebenso gilt wie für Stickstoff und Wasserstoff.

[1]) ZS. f. Phys. **41**, 718, 1927.

Die Abhängigkeit des Gradienten vom Rohrradius bringt Tabelle 2. Hiernach gilt auch die Gleichung

$$\text{Grad} = C \cdot l^{-2/3} \cdot r^{-1/3} \qquad (2)$$

für Sauerstoff.

Tabelle 1. Sauerstoff. $r = 15$ mm. Graugrüne Entladung.

i mA	Grad Volt/cm	u_1 °C	u_2 °C	T °abs.	p gem. mm	$1/l$	C	Abweichung vom Mittel %
25	17,1	42	54	369	1,135	0,816	19,60	— 1,2
25	15,6	33	50	356	0,920	0,717	19,40	— 2,2
25	13,2	29	43	345	0,650	0,528	20,03	+ 1,0
25	12,3	33	41	347	0,555	0,448	20,87	+ 5,4
25	9,76	30	32	335	0,394	0,332	20,07	+ 1,2
25	7,96	29	27	329	0,316	0,269	19,10	— 3,7
						Mittel . .	19,83	± 2,5
50	16,0	32	95	400	1,10	0,740	19,43	— 0,9
50	14,8	32	89	394	0,99	0,681	19,03	— 2,8
50	12,6	32	76	381	0,700	0,501	19,92	+ 1,7
50	10,4	32	65	370	0,495	0,367	19,93	+ 1,8
						Mittel . .	19,58	± 1,8

Es bedeutet: i die Stromstärke, Grad den Gradienten der positiven Säule, u_1 die Temperatur der Rohrwand, u_2 die berechnete mittlere Übertemperatur des Gases in °C, T die mittlere absolute Temperatur des Gases, p den gemessenen Gasdruck, l die aus p und T berechnete relative mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle, wobei für 1 mm Druck und 20° C $l = 1$ gesetzt ist, C die Konstante der Gleichung Grad $= C(1/l)^{2/3}$.

Tabelle 2. Sauerstoff. Graugrüne Entladung.

r mm	Grad	Grad $\cdot r^{1/3}$
15,0	19,71	48,60
4,1	29,85	47,75

In der ersten Arbeit war gezeigt worden, daß Gleichung (2) sich aus Gleichung (1) durch eine Ähnlichkeitsbetrachtung ableiten läßt und erfüllt sein muß, wenn Gleichung (1) erfüllt ist.

Außer dieser graugrünlichen Entladung fand sich in Sauerstoff noch eine zweite violette. Sie war in dem weitesten Rohr von 45 mm Radius beständig, während die graugrüne in ihm, wenigstens bei den benutzten Stromstärken, nicht zu erhalten war. In dem Rohre von 15 mm Radius war die violette nur kurz nach dem Einschalten vorhanden und ging alsbald in die graugrüne über. In dem engsten Rohre von 4,1 mm wurde

sie überhaupt nicht beobachtet. Tabelle 3 enthält ihren Gradienten, der auffallend niedrig ist.

Tabelle 3. Sauerstoff. Violette Entladung.

r mm	Grad Volt/cm	Grad . $r^{1/3}$
45	4,40	15,6
15	6,51	16,0

2. Luft. Mit Luft wurde die Frage geprüft, wie sich ein reaktionsfähiges Gasgemisch verhält. Tabelle 4 und 5 enthalten einen Auszug aus den Messungsergebnissen. Die Luft wurde ohne Trocknung und Reinigung verwandt. Nach Tabelle 4 und 5 gilt das Gesetz 2 auch für Luft. Die Konstante der Gleichung (2) ist im Mittel 62,0. Wird sie nach der einfachen arithmetischen Mischungsregel aus den Konstanten für N_2 (66,9) und O_2 (48,2) berechnet, so ergibt sich 62,9.

Tabelle 4. Luft. $r = 15$ mm.

i mA	Grad Volt/cm	u_1 °C	u_2 °C	T °abs.	p gem. mm	$1/l$	C	Abweichung vom Mittel %
25	19,6	41	64	378	0,920	0,669	25,47	+ 0,6
25	17,6	33	57	363	0,745	0,569	25,43	+ 0,5
25	14,6	39	48	360	0,535	0,413	25,89	+ 2,3
25	11,6	43	39	355	0,374	0,294	25,72	+ 1,6
25	9,05	40	31	344	0,258	0,211	24,93	— 1,5
25	7,10	40	24	337	0,181	0,151	24,40	— 3,6
						Mittel . .	25,31	± 1,7
50	22,8	46	145	464	1,453	0,823	25,87	— 1,0
50	20,8	50	134	457	1,213	0,701	25,24	+ 0,4
50	16,2	55	101	429	0,780	0,486	26,10	— 0,2
50	13,4	50	80	403	0,540	0,361	26,06	— 0,3
50	10,3	48	65	386	0,349	0,248	26,52	— 2,4
50	7,07	41	49	363	0,173	0,132	26,88	+ 2,9
50	5,50	40	38	351	0,1183	0,0945	26,32	+ 0,7
						Mittel . .	26,14	± 1,1

Tabelle 5. Luft.

r mm	Grad	Grad . $r^{1/3}$
15	25,7	63,3
4,1	38,0	60,7

3. Wasserdampf. Genaue Werte ließen sich nicht gewinnen, weil die Entladung sehr unruhig und die Druckmessung wenig genau war.

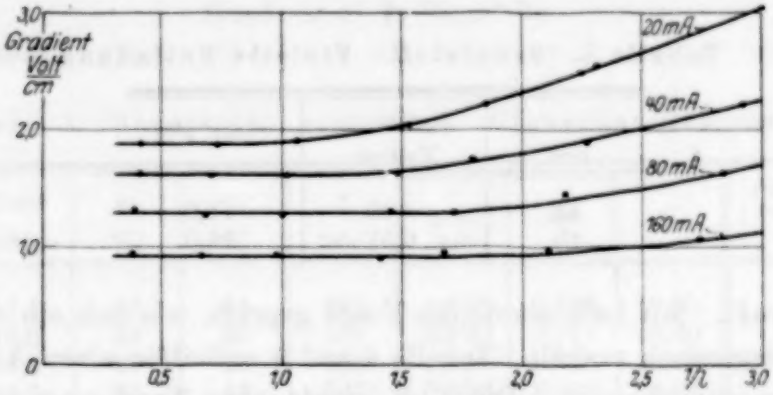


Fig. 1. Argon. $r = 18{,}3$ mm.

Soweit sich aus den Messungen sehen läßt, gilt das Gesetz 2 hier ebenfalls. Der wahrscheinlichste Wert von C der Gleichung (2) ist

$$C = 54.$$

4. Argon. Bei Argon ist der Gradient in ganz auffälliger Weise von der Stromstärke abhängig, wie Fig. 1 zeigt. In dieser ist der Gradient in einem Rohr von 18,3 mm in Abhängigkeit von der Weglänge für verschiedene Stromstärken aufgetragen. Die Fig. 1 zeigt, daß auch bei Argon der Gradient (sobald die positive Lichtsäule sich nicht mehr schlauchförmig in der Rohrachse zusammenzieht) von der Weglänge völlig unabhängig ist, wie es bereits in der ersten Arbeit für Neon gezeigt worden war, aber der konstante Gradient ist umso größer, je kleiner die Stromstärke ist. Wird der reziproke Wert des konstanten Gradienten als Funktion der Stromstärke aufgetragen, so ergeben sich Gerade, wie Fig. 2 zeigt.

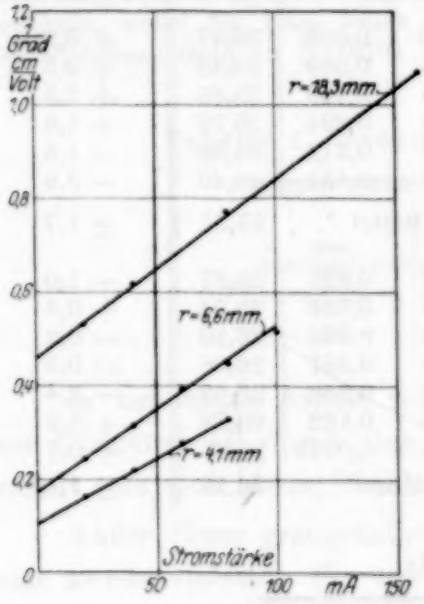


Fig. 2. Argon.

Nun folgt aber aus der Unabhängigkeit des Gradienten von der Weglänge, daß bei Variation des Rohrradius die Gleichung

$$\text{Grad} = \frac{C}{r} \qquad (3)$$

gelten muß. Es entsteht also die Frage, wie bei der starken Abhängigkeit des Gradienten von der Stromstärke diese in den verschiedenen Rohren

Tabelle 6.

r mm	$(\text{Grad})_0$ für $i = 0$ Volt/cm	$(\text{Grad})_0 \cdot r$	$(\text{Grad})_i$	i mA	i/r	$(\text{Grad})_i \cdot r$
18,3	2,17	39,7	0,935	160	8,76	17,1
6,6	5,92	39,0	0,265	58	8,78	17,5
4,1	9,43	38,6	0,476	36	8,78	19,5
	Mittel . .	39,1			Mittel	18,0

gewählt werden muß, damit die obige Gleichung erfüllt ist. Dabei ergibt sich, wie Tabelle 6 zeigt, daß sich die Stromstärken nicht, wie man erwarten sollte, wie die Querschnitte, sondern wie die Rohrradien selbst verhalten müssen. Aus der Tabelle 6 folgt für Argon die etwas kompliziertere Gleichung

$$\text{Grad} = \frac{C \cdot i^0}{r + a\,i} = \frac{C i^0}{r\left(1 + a\,\frac{i}{r}\right)}, \tag{4}$$

und zwar ist $C = 39{,}1$, $a = 0{,}134$, wenn r in Millimeter und i in Milliampere berechnet werden. Ob die Gleichung (4) genau oder nur annähernd erfüllt ist, möchte ich dahingestellt sein lassen. Die Abweichungen der Einzelwerte des Produktes Grad $\times$ r vom Mittel sind reichlich groß.

5. Krypton. Krypton und Xenon waren mir schon für frühere Versuche von der Linde-Gesellschaft in Höllriegelskreuth in dankens-

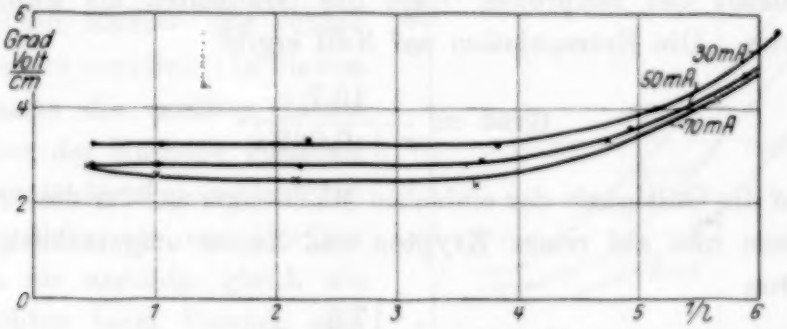


Fig. 3. Krypton. $r = 4{,}1$ mm.

werter Weise zur Verfügung gestellt worden. Nach den Angaben der Gesellschaft enthält das Krypton etwa 5 % Xenon. Infolge der geringen Mengen der zur Verfügung stehenden Gase waren die Versuche beschränkt. Sie wurden nur mit einem Rohr von 4,1 mm Radius durchgeführt. Fig. 3 zeigt die Ergebnisse für Krypton. Sowohl bei 30 wie bei 50 mA wird schon von 4 mm Druck an abwärts der Gradient von der Weglänge unabhängig. Bei der für den geringen Querschnitt schon sehr hohen

Stromstärke von 70 mA scheinen bei geringen Gasdrucken Störungen aufzutreten, die den Gradienten wieder ein wenig in die Höhe treiben. (Das gleiche Verhalten zeigte auch Neon.) Wird der reziproke Wert des Gradienten als Funktion der Stromstärke aufgetragen, so ergibt sich wie bei Argon eine Gerade, die auf die Stromstärke 0 extrapoliert zu dem Gradienten 4,17 Volt/cm führt. Hieraus folgt

$$\text{Grad} = \frac{17{,}1}{r + 0{,}039\, i}. \tag{5}$$

Infolge der schmalen experimentellen Grundlage ist dieser Wert naturgemäß nicht so sicher wie die bisherigen.

6. Xenon. Das Xenon enthält nach den Angaben der Linde-Gesellschaft etwa 7 % Krypton. Die Versuche wurden ebenfalls mit dem Rohr von 4,1 mm Radius durchgeführt und ergaben bei 55 mA

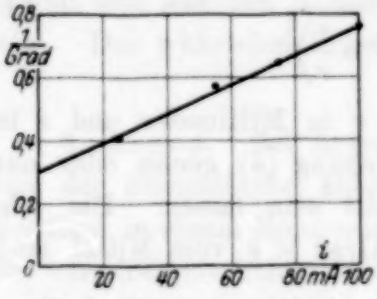


Fig. 4. Xenon. $r = 4{,}1$ mm.

Grad	1/l
1,76	1,34
1,77	1,19
1,77	0,75

Auch hier ist also der Gradient von der Weglänge unabhängig, dagegen besteht, ebenso wie bei Argon, eine beträchtliche Abhängigkeit von der Stromstärke. Fig. 4 enthält den reziproken Wert des Gradienten als Funktion der Stromstärke. Die Extrapolation auf Null ergibt

$$\text{Grad} = \frac{13{,}7}{r + 0{,}062\, i}. \tag{6}$$

Wird die Gültigkeit der einfachen Mischungsregel für die Gradienten angenommen und auf reines Krypton und Xenon umgerechnet, so folgt für Krypton

$$\text{Grad} = \frac{17{,}3}{r + 0{,}038\, i}, \tag{7}$$

für Xenon

$$\text{Grad} = \frac{13{,}5}{r + 0{,}063\, .\, i}. \tag{8}$$

7. Helium. Bei Helium verliefen die Messungen trotz aller Bemühungen am wenigsten befriedigend. An mangelnder Reinheit des Gases konnten die Störungen nicht liegen. Die positive Lichtsäule war schön fahlgelb, das Spektrum zeigte ausschließlich Helium-Linien und eine

Dauereinschaltung mit der schnell reinigenden K-Na-Kathode änderte den Gradienten nicht weiter. Fig. 5 enthält den Gradienten in Abhängigkeit von $1/l$ für das Rohr von 4,1 mm Radius. Sie zeigt, daß hier der Gradient erst bei recht geringen Drucken von der Weglänge unabhängig

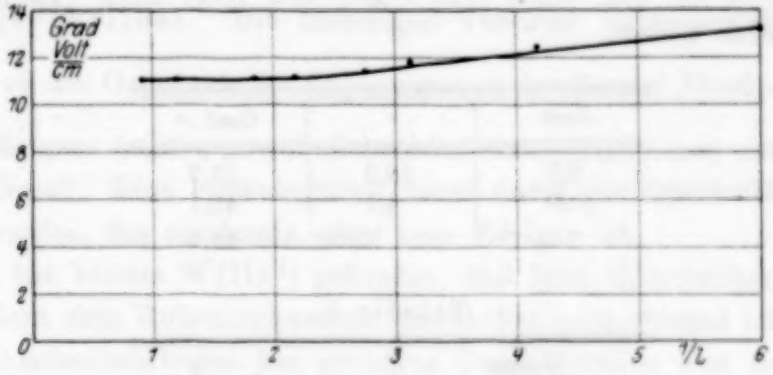


Fig. 5. Helium. $r = 4{,}1$ mm. $i = 50$ mA.

wird, wobei zu bedenken ist, daß infolge der sehr großen spezifischen freien Weglänge der Elektronen im Helium schon unterhalb von 1 mm in dem benutzten engen Rohre die Diffusionsgesetze ihre Gültigkeit zu verlieren beginnen.

Von der Stromstärke war der Gradient in diesem Rohre unabhängig. Die Lichtsäule leuchtete in vollkommen gleichmäßigem und ruhigem Licht. Dagegen erwies es sich als unmöglich, in einem weiteren Rohr von 18,3 mm Radius eine ruhige Entladung zu erzielen. In diesem Rohre hatte die positive Lichtsäule über der Kathode zunächst einige keulenförmige schichtähnliche Verdickungen und darüber flackerte sie unruhig, gleich als ob Schichten beim Versuch sich zu bilden dauernd wieder gestört würden. Die Erscheinung war von einem dauernden Zittern des Spannungszeigers begleitet. Dieselbe Unruhe zeigte sich in einem Rohr von 15 mm Radius mit Glühkathode. Die Meßergebnisse an dem Rohr von 18,3 mm Radius enthält Fig. 6. Sie zeigt, daß auch in diesem Rohre der Gradient von der Weglänge unabhängig wird, am deutlichsten wohl bei der kleinsten Strom-

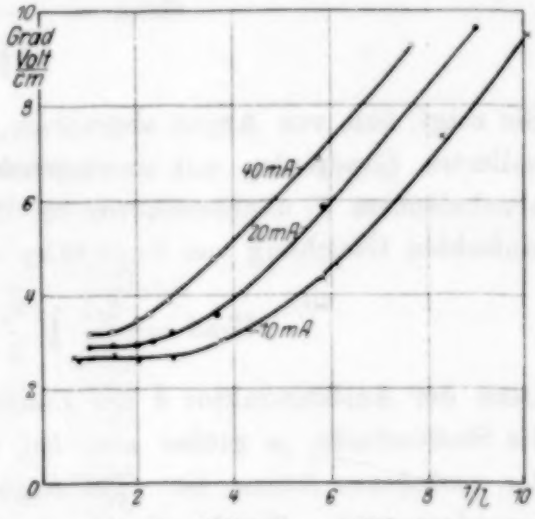


Fig. 6. Helium. $r = 18{,}3$ mm.

stärke von 10 mA. Seltsamerweise nimmt aber in diesem Rohre der Gradient mit der Stromstärke zu, während er sich in allen anderen Edelgasen entgegengesetzt verhält. Der konstante Gradient, wie er etwa bei $1/l = 1$ vorhanden ist, ist eine lineare Funktion der Stromstärke. Die Extrapolation auf den Strom Null ergibt den Wert 2,50. Es folgt dann für die beiden Rohre:

Grad	r	Grad . r
2,5	18,3	45,7
11,0	4,1	45,1
	Mittel . .	45,4

Tabelle 7.

Edelgas	C	a
Helium	45,4	—
Neon	27,3	0,01
Argon	39,1	0,134
Krypton	17,3	0,038
Xenon	13,5	0,063

Die Tabelle 7 enthält die Zusammenstellung der für die einzelnen Edelgase ermittelten Konstanten C und a der Formel

$$\text{Grad} = \frac{C \cdot l^0}{r\left(1 + a\,\frac{i}{r}\right)}. \qquad (9)$$

Sie zeigt, daß, von Argon abgesehen, die auf die Stromstärke Null extrapolierten Gradienten mit zunehmendem Atomgewicht und gleichzeitig abnehmendem V_i abnehmen, wie es die erste Wurzel der folgenden vereinfachten Gleichung von Schottky verlangt.

$$\text{Grad} = \frac{2{,}4}{r}\sqrt{\frac{V_i}{k}}\sqrt{\mathfrak{B}^-}\sqrt{\frac{h^+}{h^-}}\ ^{1}). \qquad (10)$$

Denn der Ausbeutefaktor k der Ionisierung ist um so größer, je kleiner die Stoßverluste, je größer also bei elastischem Stoß das Atomgewicht der gestoßenen Atome ist. Bei Argon ist der Einfluß der Stromstärke besonders groß. Werden die Gradienten nicht für die Stromstärke Null, sondern für eine mittlere Stromstärke $i/r = 7$ mA/mm zusammengestellt, so verschwindet die Unstimmigkeit beim Argon und es ergibt sich ein

[1]) Es bedeutet $\mathfrak{B}^-$ das Voltäquivalent der „Elektronentemperatur", h^+ und h^- die „Beweglichkeiten" der positiven und negativen Teilchen.

beinahe quantitativer Zusammenhang mit Ionisierungsspannung und Atomgewicht. Ich möchte jedoch hierauf erst näher eingehen, wenn die zur weiteren Klärung des Entladungsmechanismus dringend erwünschten Messungen der Wandströme ausgeführt sind.

8. Quecksilber. Die bisherigen Versuche haben die Frage offen gelassen, ob der Gegensatz im Exponenten m der Formel Grad $= \frac{C \cdot l^{m-1}}{r^m}$ lautet: Edelgase (contra gewöhnliche oder einatomige Gase) contra mehratomige Gase? Eine Entscheidung kann durch das Quecksilber herbeigeführt werden, das einatomig, aber kein Edelgas ist.

Nun hat bereits Wills [1]) gefunden, daß beim Quecksilberlichtbogen der Gradient dem Rohrdurchmesser umgekehrt proportional ist. Da sich der Quecksilberlichtbogen bei geringen Dampfdrucken von der Glimmentladung nur durch die Stromdichte unterscheidet, läßt sich die Gültigkeit dieses Gesetzes auch für die Glimmentladung in Quecksilberdampf annehmen.

Mit Hilfe einer Anzahl Röhren, die mir von den Deutschen Telephonwerken für diesen Zweck in dankenswerter Weise kostenlos hergestellt waren, sowie dreier von der Firma Schott & Gen. mir ebenfalls kostenlos zur Verfügung gestellten Quecksilberdampflampen verschiedenen Rohrdurchmessers habe ich die Versuche von Wills nachgeprüft. Es ergab sich folgendes:

1. Abhängigkeit vom Gasdruck.

Tabelle 8.

Rohrdurchmesser 18,3 mm, Rohrlänge 136 mm, $i = 10{,}0$ A.

Grad Volt/cm	p mm Hg
0,342	0,003
0,353	0,011
0,358	0,023
0,354	0,045
0,346	0,064
0,341	0,085
0,342	0,100
0,348	0,140
Mittel . . 0,348	
0,360	0,210
0,387	0,320
0,407	0,380

[1]) A. P. Wills, Phys. Rev. **19**, 65, 1904.

Die Tabelle zeigt, daß hier in der Tat der Gradient in dem weiten Druckbereich von 0,033 bis 0,2 mm vom Druck fast völlig unabhängig ist. Aus diesem Grunde ist in der Tabelle 8 die Umrechnung von Druck auf Weglänge unterblieben. Wird der Druck größer als 0,2 mm, so wird die Strömung ungleichförmig und der Gradient beginnt beschleunigt zu steigen.

2. Abhängigkeit vom Rohrdurchmesser.

Tabelle 9.

i Amp.	r mm	$\frac{i}{r}$	Grad Volt/cm	Grad . r
14,2	25,8	0,55	0,247	6,36
10,0	18,3	0,55	0,348	6,37
7,0	12,6	0,55	0,494	6,26
			Mittel . .	6,33

Das Gesetz

$$\text{Grad} = \frac{C l^0}{r}$$

ist also auch für Quecksilberdampf erfüllt, wenn i/r konstant gehalten wird. Denn auch hier nimmt der Gradient mit abnehmender Stromstärke etwas zu, doch wurde die Größe dieser Änderung nicht genauer bestimmt.

Zusammenfassung. Zusammenfassend läßt sich das folgende Gesetz aufstellen: Für sämtliche untersuchten mehratomigen Gase (H_2, N_2, O_2, H_2O, Luft) ist der Gradient von der Stromstärke unabhängig und durch die Gleichung

$$\text{Grad} = \frac{C l^{-2/3}}{r^{1/3}}$$

bestimmt. Für sämtliche untersuchten einatomigen Gase (He, Ne, Ar, Kr, X, Hg) nimmt der Gradient mit zunehmender Stromstärke mehr oder weniger ab und es gilt die Gleichung

$$\text{Grad} = \frac{C . l^0}{r\left(1 + a\frac{i}{r}\right)},$$

nach welcher der Gradient von der freien Weglänge unabhängig und dem Rohrradius umgekehrt proportional ist, wenn bei Variation des Rohrradius i/r konstant gehalten wird. Die Größe C wird bei den einatomigen Gasen in der Hauptsache durch die Ionisierungsspannung V_i und das Atomgewicht M des Gases bedingt.

Über Schwingungserzeugung mittels eines Elektronenröhrensystems, welches keine Selbstinduktion enthält.

Von **Kurt Heegner** in Berlin.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 2. April 1927.)

Ein Elektronenröhrensystem, welches keine Selbstinduktion besitzt und annähernd sinusförmige selbsterregte Schwingungen ausführen kann, wird beschrieben, und die Kopplungstheorie des Systems gegeben.

Die Schwingungserzeugung mittels Elektronenröhren findet im allgemeinen in der Weise statt, daß die Eigenschwingungen eines Schwingungskreises durch die verstärkende Wirkung der Röhren aufrecht erhalten werden. Es gibt aber auch Systeme, welche keinen eigentlichen Schwingungskreis besitzen, insbesondere keine Selbstinduktion aufweisen und dennoch zu annähernd sinusförmigen Schwingungen veranlaßt werden können. Ein solches System wird im folgenden behandelt.

Dem Anodenwiderstand W der ersten Röhre (Fig. 1) ist eine Kapazität C_w parallel geschaltet. Der Spannungsabfall von W wird durch die

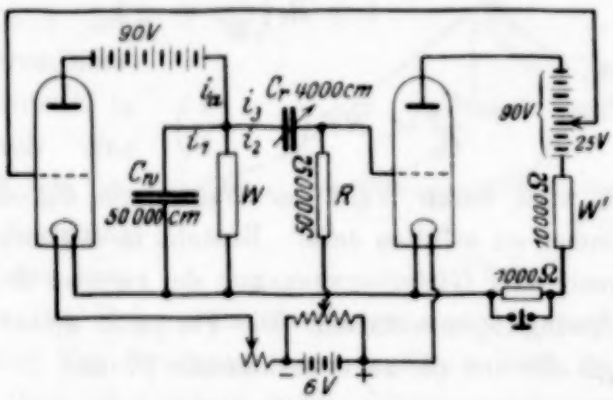


Fig. 1.

Kapazität C_r auf das Gitter der zweiten Röhre übertragen. Dieses Gitter besitzt den Ableitungswiderstand R. Der Spannungsabfall des Widerstandes W' in der Anodenleitung des zweiten Rohres wird unmittelbar unter Verwendung einer zweiten Anodenbatterie auf das Gitter des zweiten Rohres übertragen. Bei kleinen Wechselspannungen berechnet sich die Spannung $\mathfrak{e}_g$ am Gitter des ersten Rohres aus der Spannung $\mathfrak{e}'_g$ am Gitter des zweiten Rohres vermittelst der Gleichung

$$\mathfrak{e}_g = \frac{1}{D'} \frac{W'}{W' + R'_i} \mathfrak{e}'_g = k' \mathfrak{e}'_g, \qquad (1)$$

in welcher D' und R_i' Durchgriff und innerer Widerstand des zweiten Rohres bedeuten. Aus Fig. 1 ergeben sich die weiteren Relationen

$$\left.\begin{aligned} e_g &= k' e_g' = k' R i_3, \\ e_a &= \frac{i_1}{C_w n} = i_2 W = i_3 \left(\frac{1}{C_r n} + R\right), \\ i_a &= i_1 + i_2 + i_3, \\ e_g S - \frac{e_a}{R_i} &= i_a. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Diese Beziehungen liefern eine quadratische Gleichung für $n = -\delta + i\omega$

$$\left(C_w n + \frac{1}{W} + \frac{1}{R_i}\right)\left(R + \frac{1}{C_r n}\right) = RSk' - 1. \tag{3}$$

Sobald der mittlere Koeffizient negativ ausfällt, laufen die Schwingungen an. Wir finden die Bedingung

$$\frac{1}{W} + \frac{1}{R} + \frac{1}{R_i} + \frac{C_w}{C_r R} < Sk'. \tag{4}$$

Bei Anwendung der Beziehung $SDR_i = 1$ und Einführung der Größe

$$k = \frac{1}{D} \frac{1}{1 + R_i\left(\frac{1}{W} + \frac{1}{R}\right)} \tag{5}$$

geht (4) über in

$$\frac{C_w}{C_r} < RS\left(k' - \frac{1}{k}\right). \tag{6}$$

Ist $kk' > 1$, so wird durch Wahl der Werte von C_w oder C_r die Ungleichheit (6) immer zu erfüllen sein. Besteht in (6) nahezu Gleichheit, so werden bei geeigneter Gittervorspannung des zweiten Rohres annähernd sinusförmige Schwingungen erhalten. Die Frequenz dieser Schwingungen ist gegeben durch die aus (3) zu entnehmende Formel

$$\omega^2 = \frac{1}{C_r R} \cdot \frac{1}{C_w}\left(\frac{1}{W} + \frac{1}{R_i}\right) \tag{7}$$

und wird daher durch die Zeitkonstanten der beiden Systeme aus Kapazität und Widerstand bestimmt.

Lassen wir den Kondensator C_r unendlich groß werden, ersetzen wir ihn also durch eine Batterie, so geht die Schwingung in eine Gleichstrominstabilität über. Durch Aufnahme von Charakteristiken kann diese Instabilität veranschaulicht werden. Die Kurven in Fig. 2 zeigen für verschiedene Werte des Anodenwiderstandes W die Abhängigkeit des Anodenstromes i_a' in der zweiten Röhre von der Spannung e der Batterie,

welche an die Stelle des Kondensators C_r getreten ist. Die Aufnahme erfolgte in der Weise, daß in Fig. 1 der Kondensator C_r und der Ableitungswiderstand R entfernt wurde und an Gitter und Kathode des zweiten Rohres eine veränderliche Spannung e'_g gelegt wurde. Die Summe aus dieser Spannung und dem Spannungsabfall an W ergibt die gesuchte Spannung e. Die verwendeten Röhren waren Telefunkenröhren R. E. 83 mit Thoriumfaden. Der Widerstand W' in der Anodenleitung des zweiten Rohres betrug 11 000 Ω, der Widerstand W in der Anodenleitung der ersten Röhre hatte entsprechend den vier Kurven in Fig. 2 die Werte 0, 1000, 2000, 3000 Ω. Die erste Kurve gibt den Zusammenhang zwischen der Gitterspannung e'_g und dem Anodenstrom i'_a des zweiten Rohres, stellt also eine gewöhnliche Charakteristik bei einer Anodenbelastung von 11 000 Ω dar. Der horizontale Abstand, welchen die drei anderen Kurven von dieser besitzen, liefert den Spannungsabfall am Widerstand W der ersten Röhre. Der rückläufige Teil der Kurven, für welchen $kk' > 1$ ist, stellt Gleichstrominstabilitäten dar, sobald in Fig. 1 C_r durch eine Batterie ersetzt ist, da bei wachsender Spannung dieser Batterie der Anodenstrom im zweiten Rohr nicht abnehmen, sondern zunehmen wird, und bei Verkleinerung der Spannung nur abnehmen kann, so daß sich das System in die obere oder untere stabile Gleichgewichtslage begibt.

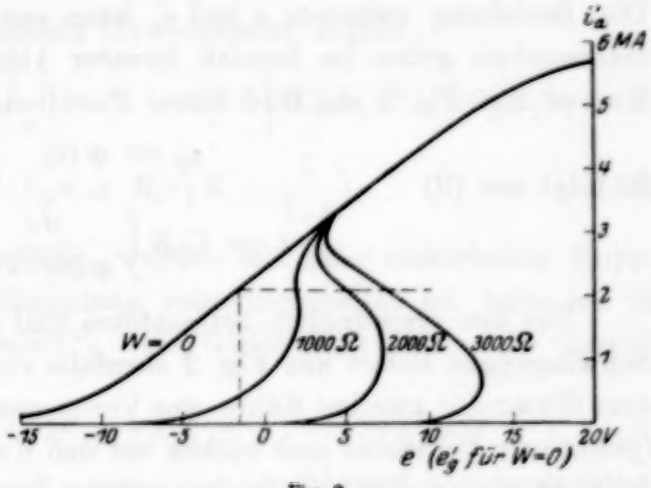


Fig. 2.

Wir betrachten einen zweiten Fall, in welchem der Übertragungskondensator C_r von gewöhnlicher Größe ist, hingegen der Kondensator C_w sehr klein ausfällt. Der kleinste Wert, welchen C_w annehmen kann, ist gegeben, wenn C_w nur aus der Elektrodenkapazität der Röhren besteht. In diesem Falle ist das Verhältnis $C_w : C_r$ eine sehr kleine Größe. Gehen wir von einer Gleichgewichtslage auf dem rückläufigen Teil einer Kurve in Fig. 2 aus, so wird zufolge der kleinen Zeitkonstante $C_w W$ der Strom sich angenähert in den zugehörigen oberen oder unteren Wert begeben. Sodann aber wird durch Auf- oder Entladung des Kondensators C_r durch den Widerstand R das Potential zwischen Gitter und Kathode der zweiten

Röhre zu dem ursprünglichen Wert zurückstreben. Indem dies geschieht, gelangen wir längs der Kurve an einen der Umkehrpunkte, an welchem der Anodenstrom einen neuen Sprung erfährt. Ersichtlich entsteht eine Schwingung, welche innerhalb der Periode zwei sprunghafte Änderungen der Anodenströme aufweist [1]). Außerhalb dieser Sprünge ist der Auf- und Entladevorgang des Kondensators C_r leicht zu berechnen. Wir finden die Beziehungen

$$\frac{1}{C_r}\int i_3\,dt = e \qquad i_3 R = e'_g - e'_{g_0}. \tag{8}$$

e'_{g_0} bezeichne die Vorspannung des Gitters der zweiten Röhre. Aus (8) finden wir

$$\frac{1}{C_r R}\int (e'_g - e'_{g_0})\,dt = e. \tag{9}$$

Die Beziehung zwischen e und e'_g kann aus Fig. 2 entnommen werden, insbesondere geben im Bereich linearer Abhängigkeit von e'_g und i'_a die Kurven von Fig. 2 ein Bild dieser Funktion. Setzen wir

$$e'_g = \varphi(e), \tag{10}$$

so folgt aus (9)

$$t = C_r R \int \frac{de}{\varphi(e) - e'_{g_0}}. \tag{11}$$

Für den ursprünglich betrachteten Fall der annähernd sinusförmigen Schwingungen liefert uns Fig. 2 ebenfalls einige Einsichten. Geben wir dem Gitter der zweiten Röhre eine Vorspannung von ungefähr — 1,5 Volt (punktierte Ordinate) und suchen auf den Kurven für $W = 1000$, 2000, 3000 Ω die zugehörigen Punkte auf, so liegen diese in dem Gebietsteil, welches gegen die (e'_g, i'_a) Charakteristik am stärksten geneigt ist. In diesen Bereichen wird C_r beim Einsetzen der Schwingungen den kleinsten Wert besitzen. Bei 2000 Ω war C_r nur wenig größer als bei 3000 Ω, bei 1000 Ω mußte C_r etwa auf den dreifachen Betrag gebracht werden, damit die Schwingungen anliefen. Bis 860 Ω waren noch Schwingungen zu erhalten. Für alle Werte von W liefen die Schwingungen von kleinsten Amplituden her an. Sobald aber das Gitterpotential über einen gewissen Betrag vergrößert oder verkleinert wurde, erhielt ich je nach der Länge des rückläufigen Teiles der Kurve Schwingungen, welche beim Anlauf auf einen endlichen Wert der Amplitude ansprangen und abrissen, sobald der Kondensator C_r um einen bestimmten Betrag verkleinert wurde.

[1]) Derartige Schwingungen wurden zuerst von Abraham und Bloch hergestellt. Ann. de phys. **12**, 237, 1919.

Um die Einwirkung eines mit dem System gekoppelten Schwingungskreises zu untersuchen, schalten wir an den Kondensator C_w über einen koppelnden Kondensator C_{12} einen Schwingungskreis (L_2, R_2, C_2), Fig. 3. An die Stelle von $C_w n$ ist zu setzen

$$C_w n + \frac{1}{\frac{1}{C_{12} n} + \frac{1}{C_2 n + \frac{1}{L_2 n + R_2}}} \tag{12}$$

Durch Einführung der Größen

$$C_w + C_{12} = C'_w \quad \text{und} \quad C_2 + C_{12} = C'_2$$

kann (12) umgeformt werden in

$$C'_w n - \frac{C_{12}^2 n^2 (L_2 n + R_2)}{C'_2 L_2 n^2 + C'_2 R_2 n + 1}. \tag{13}$$

Dieser Ausdruck in die Gleichung (3) eingesetzt, ergibt

$$\left[\left(C'_w n + \frac{1}{W} + \frac{1}{R_i}\right)\left(R + \frac{1}{C_r n}\right) + 1 - RSk'\right](C'_2 L_2 n^2 + C'_2 R_2 n + 1)$$
$$= C_{12}^2 n^2 (L_2 n + R_2)\left(R + \frac{1}{C_r n}\right). \tag{14}$$

Eine solche allgemeine Kopplung, welcher aus einer elektrischen Kopplung und einer Widerstandskopplung zusammengesetzt ist, habe ich in einer früheren Arbeit behandelt[1]). Die Gleichung (14) hat die Gestalt [**24**, 367, (6)]

$$(n^2 + 2 h_1 n + \gamma_1^2)(n^2 + 2 h_2 n + \gamma_2) = (2 h \gamma)^2 c^2. \tag{15}$$

Die willkürlichen Größen h und γ werden wie in **24**, 387, (1) spezialisiert,

$$h = h_2, \quad \gamma = \gamma_1, \tag{16}$$

da im folgenden die Eigenschwingung des Schwingungskreises (L_2, R_2, C_2) geändert wird. Für den Fall der Selbsterregung habe ich in **24**, 388, (5) die Beziehung

$$1 + i(v - y) = \frac{a + bi}{r - vi} \qquad i = \sqrt{-1} \tag{17}$$

abgeleitet. In dieser bedeuten

$$\left.\begin{aligned} y &= \frac{\gamma_2 - \gamma_1}{h_2}, \quad r = -\frac{h_1}{h_2}, \quad v = \frac{\omega - \gamma_1}{h_2}, \\ a + bi &= c^2 = \left(1 - i\frac{1}{C_r R \gamma_1}\right)\frac{C_{12}^2}{C'_w C'_2}\left(\frac{\pi}{\vartheta_2}\right)^2. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

[1]) ZS. f. Phys. **19**, 260, Abschn. d, 1923; **24**, 366, 368, Abschn. b, **24**, 387, 1924, Abschn. f.

ϑ_2 bedeutet das logarithmische Dekrement des Sekundärkreises für die Primärfrequenz γ_1. Die in **24**, 388, Fig. 15 gegebene geometrische Konstruktion ist in Fig. 4a wiedergegeben, und zwar für die Werte $a = \frac{3}{2}$, $b = -2$, welche mit der vorliegenden Anordnung hergestellt werden können. In Fig. 4b und c sind die aus der Konstruktion sich ergebenden

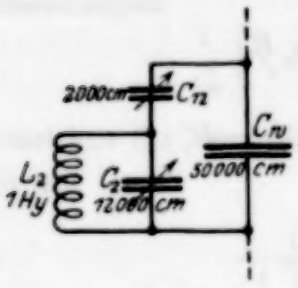


Fig. 3.

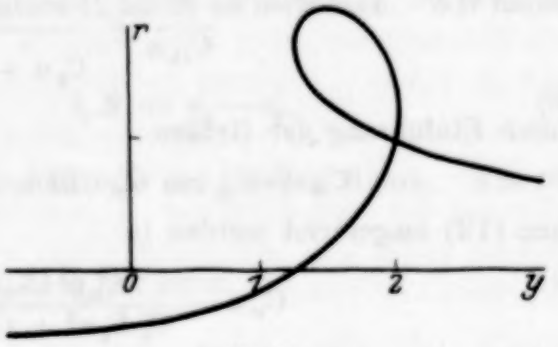


Fig. 4b.

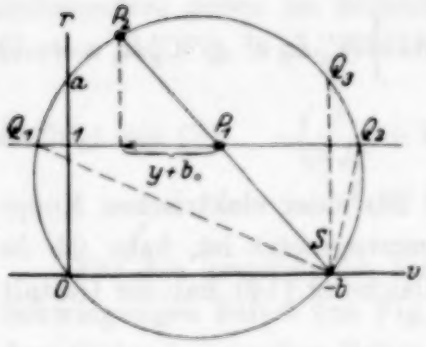


Fig. 4a.

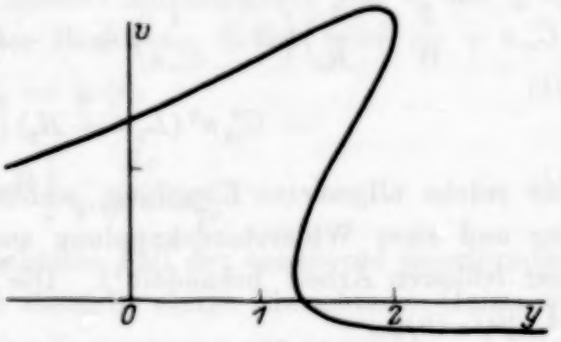


Fig. 4c.

Kurven der Rückkopplung und Frequenz gezeichnet. Die Kurven zeigen, daß beim Höherstimmen des Schwingungskreises die Anordnung immer mehr die Eigenschwingung dieses Kreises annimmt, so lange, bis ein Frequenzsprung in die tiefere Kopplungsfrequenz erfolgt, welche nahezu mit der Primärfrequenz übereinstimmt.

Berlin, den 22. März 1927.

Über die Textur hartgezogener Drähte[1]).

Von E. Schmid und G. Wassermann in Frankfurt a. M.

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1927.)

In den Zugtexturen verschiedener, flächenzentrierter Metalle werden Unterschiede beobachtet und — vor allem an Hand von Röntgenogrammen mit parallel zum einfallenden Röntgenstrahl liegendem Filmzylinder — näher beschrieben. Röntgenographisch wird zonenartiger Aufbau hartgezogener Drähte nachgewiesen. Bei einseitigem Zug ist die Längsachse polar. Die Faserachse schließt in den verschiedenen Schichten mit der Längsrichtung verschiedene Winkel ein, deren Größe von der Entfernung der Schicht von der Mitte des Drahtes und dem Winkel der verwendeten Ziehdüse abhängig ist.

Jede Kaltbearbeitung von Metallen ist zufolge der damit verbundenen Kornreckung mit einer mehr oder weniger stark ausgeprägten Gleichrichtung der Einzelkriställchen verbunden. Röntgenographische Untersuchungen von M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weissenberg an hartgezogenen Drähten führten zu dem Ergebnis, daß bei flächenzentrierten Metallen (Cu, Al, Pd) die Kristallagen im harten Draht in zwei deutlich ausgeprägte Gruppen zerfallen; bei der einen, größeren, liegen die Kristalle mit einer Raumdiagonale des Elementarwürfels parallel der Zugrichtung, bei der anderen mit einer Würfelkante (doppelte Fasertextur). Bei raumzentrierten Metallen (W, Fe, Mo) hatte sich bloß einfache Fasertextur mit der Flächendiagonale parallel der Zugachse ergeben[2]). Diese Texturen sind in der Folge von mehreren Seiten im wesentlichen bestätigt worden. G. Sachs und E. Schiebold wiesen allerdings darauf hin, daß in hartgezogenen Aluminiumdrähten die Faserung parallel der Würfelkante nicht in nachweisbarem Betrag auftritt[3]).

Im nachfolgenden seien einige weitere Beobachtungen über die Textur hartgezogener Drähte flächenzentrierter Metalle mitgeteilt.

I. Kristallographische Charakterisierung.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Lagen der Interferenzen verzeichnet, wie sie sich bei Bestehen von doppelter Fasertextur nach [111] und [100] auf einem den Draht umgebenden, zylindrischen Film bei Be-

[1]) Vorgetragen in der Deutsch. Ges. f. Metallkunde, Berlin, am 18. Februar 1927.

[2]) M. Ettisch, M. Polanyi und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **7**, 181, 1921; ZS. phys. Chem. **99**, 332, 1921.

[3]) G. Sachs und E. Schiebold, ZS. f. Metallk. **17**, 400, 1925.

Tabelle 1.
Theoretisches Schichtliniendiagramm flächenzentrierter Metalle. Drahtachse ‖ [111] [1]).

Netzebene	(111)	(200)	(202)	(113)	(222)	(400)	(313)	(204)	(422)	(511) (333)
Äquator			+						+	
1. Schichtlinie	+			+			+			
2. Schichtlinie		+			+			+		
3. Schichtlinie				+						
4. Schichtlinie			+			+				

Tabelle 2.
Theoretisches Schichtliniendiagramm flächenzentrierter Metalle. Drahtachse ‖ [100].

Netzebene	(111)	(200)	(202)	(113)	(222)	(400)	(313)	(204)	(422)	(511) (333)
Äquator		+	+			+		+		
I. Schichtlinie	+			+			+			+
II. Schichtlinie			+		+			+		

strahlung mit monochromatischem Röntgenlicht ergeben müßten [2]). Fig. 1 ist ein den Tabellen entsprechendes, schematisches Diagramm [3]).

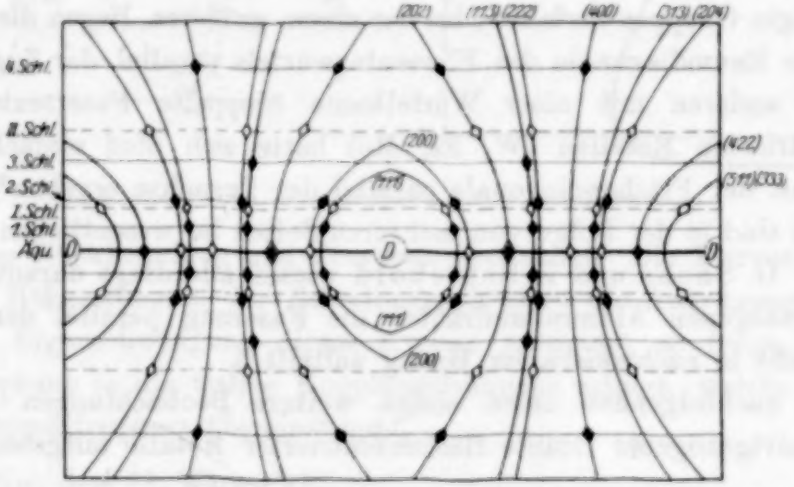


Fig. 1. Theoretisches Schichtliniendiagramm flächenzentrierter Metalle mit doppelter Fasertextur nach [111] und [100].

Achse des zylindrischen Films senkrecht zum einfallenden Strahl. Die arabisch bezifferten Schichtlinien sind durch die Textur nach [111], die römisch bezifferten, gestrichelten durch die nach [100] bedingt. D = Durchstoßpunkt des Primärstrahles.

[1]) Das Auftreten einer Interferenz ist durch + bezeichnet.

[2]) Für eine Identitätsperiode von 4,06 Å und (die in dieser Untersuchung ausschließlich verwendete) Kupferstrahlung ($\lambda_{K_\alpha} = 1{,}54$ Å) stellen die verzeichneten Interferenzen die Gesamtheit der überhaupt auftretenden dar.

[3]) Die Abstände gleich bezeichneter Schichtlinien sind den verschiedenen Identitätsperioden in den beiden Faserrichtungen entsprechend verschiedene.

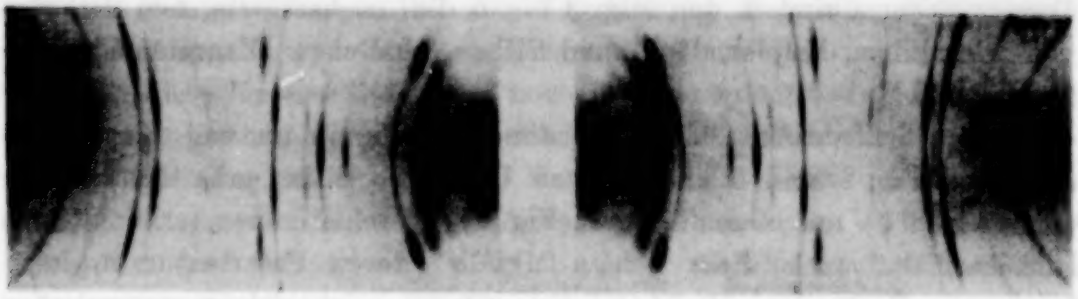


Fig. 2. Aluminium.

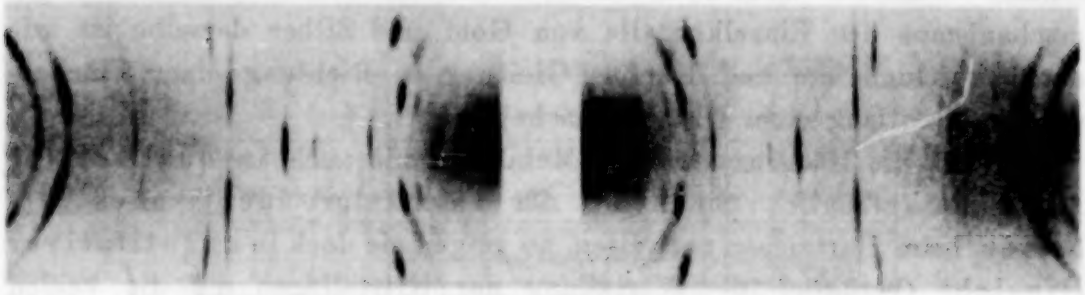


Fig. 3. Kupfer.

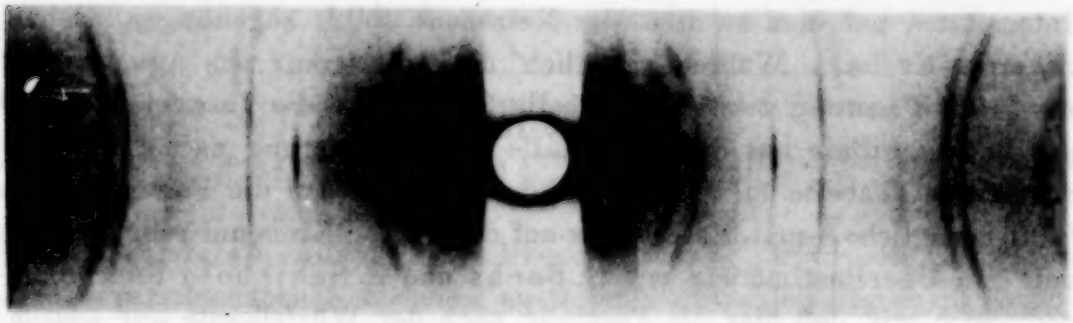


Fig. 4. Gold (75 Proz. Au, 16 Proz. Ag, 9 Proz. Cu).

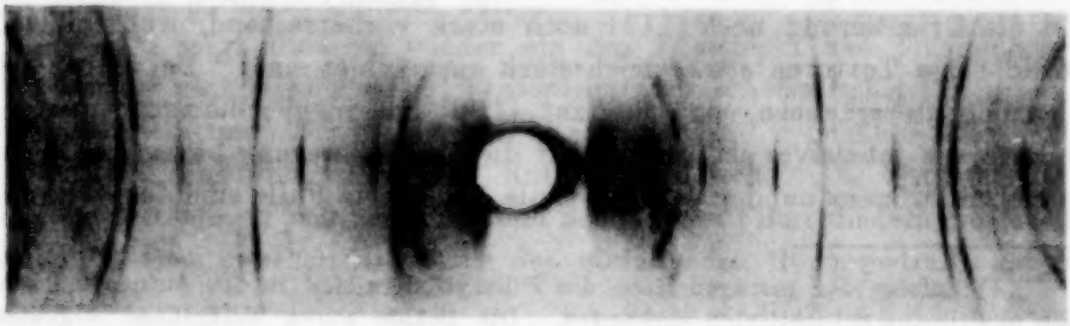


Fig. 5. Silber.

Fig. 2 bis 5. Texturdiagramme hartgezogener Metalle.

Diesem Schema sind in den Fig. 2 bis 5 die an hartgezogenen Drähten von Aluminium, Kupfer, Gold und Silber erhaltenen Diagramme gegenübergestellt[1]).

Aus der Tatsache, daß außer den auf Aluminium und Kupfer bezüglichen Fig. 2 und 3 auch die an Gold und Silber erhaltenen Bilder (Fig. 4 und 5) mit dem Schema (Fig. 1) übereinstimmen, erkennt man zunächst, daß auch diese beiden Metalle, deren Fasertextur in hartgezogenem Zustand noch nicht bestimmt worden ist, sich im wesentlichen analog den anderen bisher geprüften, flächenzentrierten Metallen verhalten. Dies war wohl zu erwarten, um so mehr, als auch der Dehnungsmechanismus des Einzelkristalls von Gold und Silber derselbe ist wie der von Aluminium und Kupfer [Gleitung in Richtung einer Flächendiagonale entlang einer Oktaederfläche][2]).

Wenn die flächenzentrierten Metalle somit auch in qualitativer Hinsicht (bezüglich der Arten der Fasertextur) identisches Verhalten beim Hartziehen aufweisen, so zeigen sie doch in quantitativer Hinsicht (bezüglich der Verteilung der Kristallagen auf die beiden einfachen Fasertexturen) erhebliche Unterschiede. Man erkennt diese Unterschiede in den Fig. 2 bis 5 am besten durch Vergleich der Intensitäten auf dem zweiten [der Netzebene (002) zugehörigen] Debye-Scherrer-Kreise. Während nämlich die Interferenz am Äquator nur der [100]-Faserung zugehört (Tabelle 2), werden die Interferenzen auf der 2. Schichtlinie nur durch Kristalle mit Orientierung nach [111] hervorgerufen (Tabelle 1). Bei Aluminium tritt die auf die Faserung nach [100] bezügliche Äquatorinterferenz auf dem (002)-Kreis nur sehr schwach auf. In Übereinstimmung mit G. Sachs und E. Schiebold finden demnach auch wir, daß hier die Faserung nach der Würfelkante nur spurenweise vorhanden ist; die Kristalle sind fast ausschließlich mit der Raumdiagonale parallel zur Zugrichtung eingestellt. Auch bei Kupfer ist die Orientierung nach [111] noch stark vorherrschend, während bei Gold beide Texturen etwa gleich stark ausgebildet sind. Bei Silber ist deutlich zu erkennen, daß die zur [100]-Faserung gehörige Äquatorinterferenz intensiver ist als die auf die [111]-Faserung bezügliche Vergleichsinterferenz auf der 2. Schichtlinie. In diesem Falle sind demnach die

---

[1]) Zufolge der geringen Höhe des Filmzylinders sind in den Aufnahmen nur die niedrigsten Schichtlinien vorhanden. Die Drähte waren weitgehend abgeätzt worden, um den Anordnungseffekt besonders deutlich erkennbar zu machen (vgl. unten).

[2]) C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. **112**, 289, 1926.

mit der Würfelkante parallel zur Zugrichtung liegenden Kriställchen zahlreicher als die nach der Raumdiagonale orientierten.

Um diese Unterschiede auch noch in einer quantitativer Verfolgung besser zugänglichen Form darzustellen, haben wir weiterhin unsere Aufnahmevorrichtung so abgeändert, daß die Debye-Scherrer-Kreise zu geraden Linien werden, längs denen photometrische Verfolgung der Intensität der Schwärzung möglich ist. Solche Aufnahmen sind gelegentlich bereits von H. Mark und K. Weissenberg ausgeführt worden[1]). Es ist hierbei nur notwendig, den Röntgenstrahl in der Achse des zylindrischen Films einfallen zu lassen und nicht, wie in der normalen

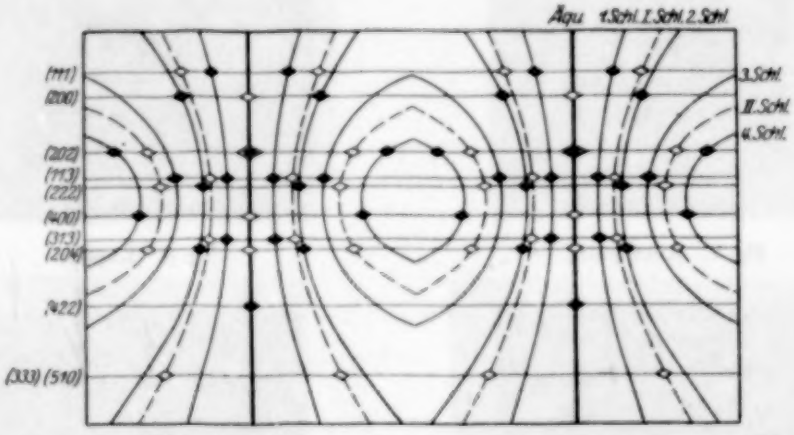


Fig. 6. Theoretisches Schichtliniendiagramm flächenzentrierter Metalle mit doppelter Fasertextur nach [111] und [100].
Achse des zylindrischen Films parallel zum einfallenden Strahl. Schichtlinienbezeichnung wie in Fig. 1.

Debye-Scherrer-Anordnung, senkrecht dazu. Die nach Reflexion an den verschiedenen Netzebenen austretenden Strahlen liegen auf Kegelmänteln, die mit dem Filmzylinder koaxial sind und ihn in parallelen Kreisen schneiden. Auf dem abgewickelten Film stellen sich diese Kreise als einander parallele Geraden dar.

Fig. 6 zeigt zunächst wieder ein den Tabellen 1 und 2 (doppelter Fasertextur nach [100] und [111]) entsprechendes, schematisches Diagramm. Schichtlinien und Debye-Scherrer-Kreise haben gegenüber dem gewöhnlichen Faserdiagramm ihre Rollen vertauscht. Die Symmetralen solcher Aufnahmen werden durch den Schnitt des Filmzylinders mit jenen beiden Ebenen gegeben, die durch den einfallenden Röntgenstrahl gehen

[1]) H. Mark und K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **16**, 314, 1923. Eine nähere Beschreibung der Gesetzmäßigkeiten solcher Diagramme wurde von diesen Autoren jedoch nicht gegeben.

und 90 bzw. 0^0 mit der Faserachse einschließen. Sie stellen demnach vier einander parallele Zylindererzeugende dar[1]).

Dem schematischen Diagramm (Fig. 6) sind in Fig. 7 bis 10 an Aluminium, Kupfer, Gold und Silber erhaltene Diagramme gegenübergestellt. Zunächst konnte mit ihrer Hilfe die angegebene Fasertextur an allen theoretisch möglichen Schichtlinien (bei Ag bis zur 4. Schichtlinie nach [111] und zur 2. nach [100]) überprüft und voll bestätigt

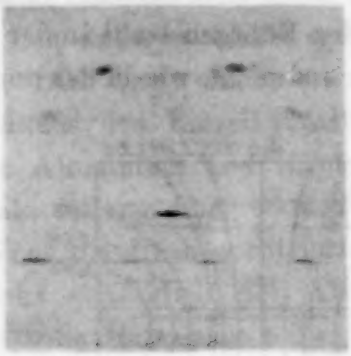


Fig. 7. Aluminium.

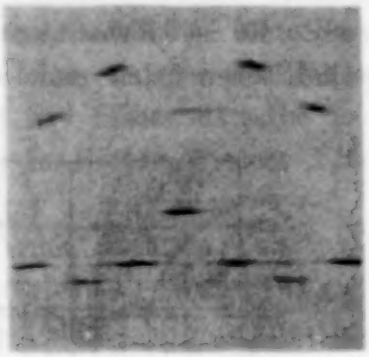


Fig. 8. Kupfer.

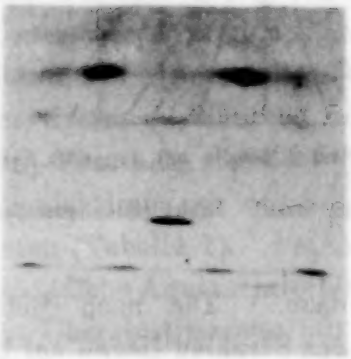


Fig. 9. Gold.

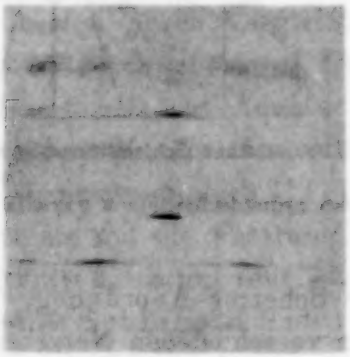


Fig. 10. Silber.

Fig. 7 bis 10. Texturdiagramme hartgezogener Metalle. Achse des zylindrischen Films parallel zum einfallenden Strahl. Die Figuren stellen jeweils nur die eine Hälfte der erhaltenen Diagramme dar.

werden. Weiterhin erkennt man wieder das bei den verschiedenen Metallen sehr verschiedene Verhältnis der Intensitäten der (nur durch die [100]-Faserung bedingten) (002)-Reflexion auf dem Äquator zu den (nur durch die [111]-Faserung bedingten) (002)-Reflexionen auf der 2. Schichtlinie.

Auf Grund photometrischer Vermessung der Intensitäten kann dieser Vergleich auch quantitativ gestaltet werden. Die in den Fig. 11 bis 14

[1]) Bei regelloser Orientierung der Kriställchen weisen diese Diagramme, die dann aus gleichmäßig geschwärzten, parallelen Geraden bestehen, eine Schar von Symmetralen, das dazu orthogonale Parallelstrahlenbündel, auf.

wiedergegebenen Photometerkurven stellen die Intensitätsverteilung an den (002)-Linien der Diagramme (Fig. 7 bis 10) dar[1]). Wählt man als rohes Maß des Anteils der Kristallite an den beiden einfachen Fasertexturen

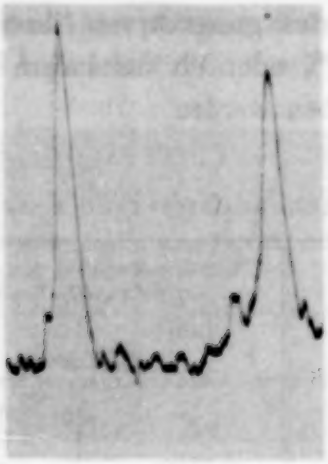


Fig. 11. Aluminium.

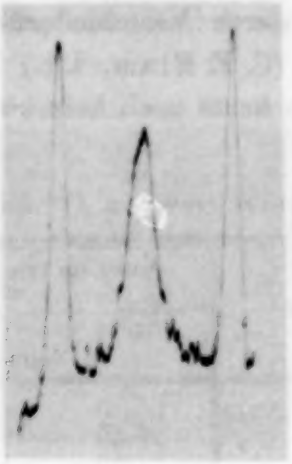


Fig. 12. Kupfer.

Fig. 13. Gold.

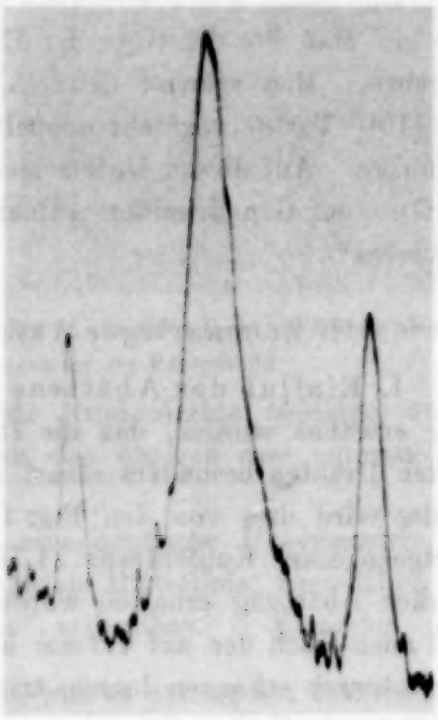


Fig. 14. Silber.

Fig. 11 bis 14. Photometrierung der Intensität auf der (002)-Linie der Texturdiagramme (Fig. 7 bis 10).

[1]) Herrn Prof. Dr. F. Dessauer sind wir für liebenswürdige Überlassung seines Photometers zu großem Dank verpflichtet, desgleichen Herrn M. Dorneich für freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Messungen.

die von den entsprechenden Zacken der Photometerkurven umschlossenen Flächen, so gelangt man zu den in Tabelle 3 wiedergegebenen Zahlen[1]). Die Unterschiede im Verhalten der untersuchten Metalle treten aus ihnen deutlich hervor. Ob die Verschiedenartigkeit im Verhalten der einzelnen Metalle durch Verschiedenheit der Verfestigungskurven ihrer Einzelkristalle (C. F. Elam, l. c.) bedingt ist[2]), oder ob sie andere Ursachen hat, kann heute noch keineswegs angegeben werden.

Tabelle 3.
Unterschiede in der Zugtextur flächenzentrierter Metalle.

Metall	Anteil (in Proz.) der Kristalle mit Zugrichtung [100] ∥	Anteil (in Proz.) der Kristalle mit Zugrichtung [111] ∥	Halbwertslänge der Interferenzen auf dem (002)-Kreis für Zugrichtung [100] ∥	Halbwertslänge der Interferenzen auf dem (002)-Kreis für Zugrichtung [111] ∥
Al	0	100	—	3°30′
Cu	40	60	7°	3°
Au	50	50	8°30′	4°30′
Ag	75	25	7°30′	3°

In Tabelle 3 sind ferner noch die Halbwertslängen der Interferenzen, die ein Maß für die Güte der Einstellung in die Textur darstellen, angegeben. Man erkennt deutlich, daß die Streuung der Einstellung in die [100]-Textur ungefähr doppelt so groß ist wie die zur [111]-Textur gehörige. Auf diesen Unterschied in der Streuung hat übrigens bereits A. Ono auf Grund seiner Aufnahmen hartgezogener Kupferdrähte hingewiesen[3]).

II. Zonenartiger Aufbau hartgezogener Drähte.

1. Einfluß des Abätzens auf das Röntgenbild. Bereits oben war erwähnt worden, daß die Deformationstextur an weitgehend abgeätzten Drähten besonders scharf zum Ausdruck kommt. In deutlicher Weise wird dies von den Fig. 15 bis 18 bewiesen, die an demselben hartgezogenen Kupferdraht (1,75 mm Durchmesser) nach verschieden starker Abätzung erhalten worden sind. Während der Ausgangsdraht und auch noch der auf 1,3 mm abgeätzte Draht den Orientierungseffekt nur schwach erkennen lassen, tritt dieser nach Ätzung auf 1,0 mm und

[1]) Mit Ausnahme des Al, bei dem noch ein geringer, regellos orientierter Anteil an Kristalliten vorhanden war, war die Intensität zwischen den Interferenzen praktisch Null, d. h. alle reflektierenden Gitterteile gehörten einer der beiden beobachteten Fasertexturen an.

[2]) Vgl. hierzu K. Weissenberg, ZS. f. Krist. **61**, 58, 1925.

[3]) A. Ono, Mem. Coll. of Engin. Kyushu Imp. Univ. **3**, 195, 1925.

darunter deutlich hervor. In diesen Schichten ist also die Gleichrichtung der Einzelkörner bereits eine sehr erhebliche[1]).

Daß sich an der Reflexion der Röntgenstrahlen nur eine ganz dünne, oberflächliche Schicht des durchleuchteten Präparates beteiligt, geht aus dem hohen Absorptionskoeffizienten des Kupfers [Halbwertsdicke für $\lambda = 1{,}5$ Å gleich $2 \cdot 10^{-4}$ cm][2]) hervor.

Fig. 15. Kupferdraht, 1,75 mm Durchmesser.

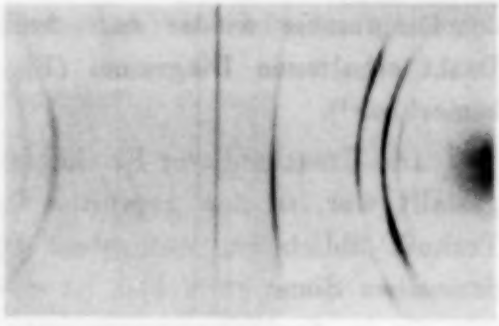


Fig. 16. Derselbe Draht auf 1,3 mm abgeätzt.

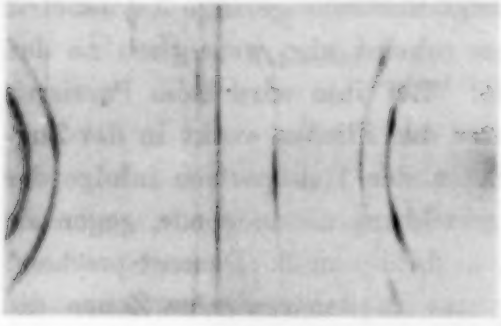


Fig. 17. Derselbe Draht auf 1,0 mm abgeätzt.

Fig. 18. Derselbe Draht auf 0,4 mm abgeätzt.

Fig. 15 bis 18. Einfluß des Abätzens auf das Röntgenbild.

Die durch die Fig. 15 bis 18 für Kupferdrähte belegten völlig analogen Ergebnisse haben wir auch an den übrigen drei untersuchten Metallen (Al, Au, Ag) erhalten[3]).

In den Fig. 16 und 17 ist ferner eine deutliche Unsymmetrie der Interferenzlagen in bezug auf die horizontale Mittellinie, namentlich auf den inneren Debye-Scherrer-Kreisen erkennbar. Einander ent-

---

[1]) Die Erschöpfung der zentralen Zone tritt an überzogenen Drähten durch die hier auftretenden Risse besonders klar zutage. Vgl. z. B. Martens-Heyn, Handb. d. Materialienkde. II a, Berlin 1912, S. 287.

[2]) Vgl. z. B. H. Mark, Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926, S. 110.

[3]) Eine erste Mitteilung über Unterschiede zwischen Kern- und Mantelzonen gezogener Drähte auf Grund unserer Versuche findet sich bei A. Petersen, Naturw. **14**, 1049, 1926.

sprechende Interferenzen sind auf beiden Seiten des Diagramms in bezug auf den Äquator in der gleichen Richtung, der überdies in allen Fällen die Zugrichtung der Drähte entsprach, verschoben. Beim ungeätzten Ausgangsdraht (Fig. 15) tritt die Unsymmetrie nur sehr schwach auf; doch genügt geringes Abätzen (um wenige hundertstel Millimeter), um sie deutlich in Erscheinung treten zu lassen. Bei weiterem Abätzen nimmt gleichzeitig mit der Verbesserung der Fasertextur die Symmetrie der Diagramme wieder zu. Auf dem mit einem auf 0,4 mm geätzten Draht erhaltenen Diagramm (Fig. 18) ist kein Asymmetrieeffekt mehr bemerkbar[1]).

Die Ursache dieser Erscheinung mußte, nachdem ihre Realität sichergestellt war, in den geprüften Drähten gesucht werden. Da es in der Technik üblich ist, wenigstens bei den anfänglichen Ziehstufen stets in demselben Sinne zu ziehen, ist eine Polarität der Längsachse der Drähte, wie sie in den Diagrammen zutage tritt, durchaus verständlich. Aus gleichem Ausgangsmaterial durch wechselseitiges Ziehen auf denselben Durchmesser heruntergezogener Draht zeigt nur sehr geringe Asymmetrie des Diagramms (Fig. 19 und 20). Diese scheint also wesentlich an den einsinnigen Ziehprozeß gebunden zu sein. Bei ihm wird beim Passieren der Ziehdüse nur in der Mitte des Drahtes das Fließen exakt in der Zugrichtung erfolgen können, während sich in den Randpartien infolge der konischen Düsenform eine von der Längsrichtung abweichende, gegen sie in spitzem Winkel geneigte Fließrichtung ausbilden muß. Dementsprechend erscheint eine Textur möglich, bei der nur in den zentralen Zonen die Faserachsen mit der Längsrichtung des Drahtes zusammenfallen, in den Mantelzonen indessen gegen sie geneigt sind und einen um die Längsrichtung als Achse beschriebenen (einfachen) Kegel bilden.

2. Deutung der Asymmetrie der Diagramme. Es soll nun untersucht werden, wie sich eine solche polare Schrägstellung der Faserachsen im Röntgenbild bemerkbar macht. Wir betrachten dabei zunächst nur den speziellen Fall, daß das geprüfte, senkrecht zum einfallenden Strahl stehende, kreiszylindrische Objekt ein stark absorbierendes Medium darstellt. Aus diesen Voraussetzungen ergibt sich folgendes:

---

[1]) Die naheliegende Annahme, daß die Asymmetrie durch schiefe Stellung des Drahtes zum einfallenden Strahl (schlechte Zentrierung) verursacht sei, ist dadurch widerlegt, daß die Drähte während der Aufnahme gedreht wurden. Auch war die Erscheinung in allen Fällen reproduzierbar. Umkehrung des Drahtes kehrte auch die Asymmetrie der Diagramme um.

1. Für die Reflexion der Röntgenstrahlen kommt nur die dem einfallenden Strahl zugekehrte Mantelhälfte des Präparats in Frage.

2. Auf einen Debye-Scherrer-Kreis mit dem Ablenkungswinkel ϑ kann abgebeugtes Licht nur von solchen Kristallen gelangen, die in zwei Abschnitten des Zylindermantels liegen, welche einerseits von der durch die Präparatenachse gehenden, zum einfallenden Strahl senkrechten Ebene, andererseits durch Ebenen begrenzt werden, die ebenfalls durch die Präparatenachse gehen und mit der ersten Ebene den Winkel ϑ einschließen[1]).

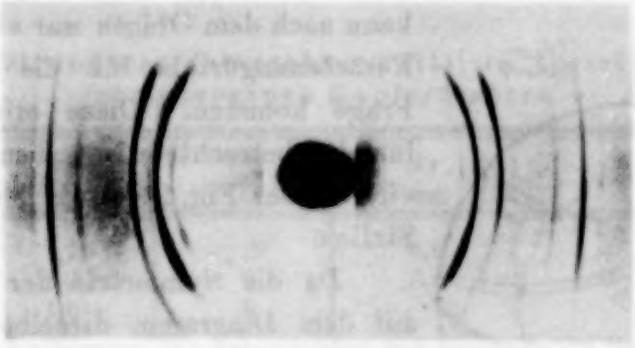


Fig. 19. Kupferdraht; von 1,75 mm Durchmesser auf 1,6 mm abgeätzt. Normal (einseitig) gezogen.

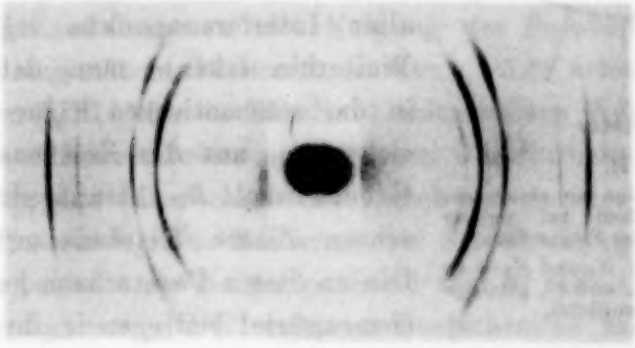


Fig. 20. Wie Fig. 19, jedoch wechselseitig gezogen.

Dabei liegen für alle Debye-Scherrer-Kreise, denen Ablenkungswinkel $\vartheta < 90^0$ zugehören, die Kristalle, welche die auf der einen (beispielsweise linken) Hälfte des Kreises liegenden Interferenzen erzeugen, auf derselben (also linken) Seite des Drahtes.

---

[1]) Der genaue Wert (α) des Öffnungswinkels der wirksamen Zylinderabschnitte ergibt sich, wie man sich leicht klar macht, durch den Ausdruck $\alpha = \vartheta - \varepsilon$, wobei ε durch $\cos \varepsilon = \varrho\, r$ (r = Halbmesser des Filmzylinders, ϱ = Halbmesser des Präparats) bestimmt ist. Für $\varrho \ll r$ ergibt sich demnach $\alpha \sim \vartheta$.

In Fig 21 ist nun rein schematisch auf der Lagenkugel dargestellt, wie sich eine Fasertextur von der eben beschriebenen Art (Lage der Faserachsen auf einem um die Präparatenachse beschriebenen Kegelmantel) auf einem Debye-Scherrer-Kreis mit $\vartheta < 90^0$ im Diagramm eines „undurchsichtigen" Mediums äußern würde. Zur Vereinfachung sind nur die beiden in der Querebene liegenden Faserachsen (F_1 und F_2) eingezeichnet. Die Entstehung der Reflexionen kann man sich nach M. Polanyi[1]) durch Spiegelung des einfallenden Strahles an den Schnittlinien von Netzebenengürteln und Reflexionskreis entstanden denken. Für jede Faserachse kann nach dem Obigen nur eine Hälfte des Netzebenengürtels für die Reflexion in Frage kommen. Diese erfolgt demnach für die betrachtete Netzebene nur an den vier, in der Fig. 21 stark hervorgehobenen Stellen.

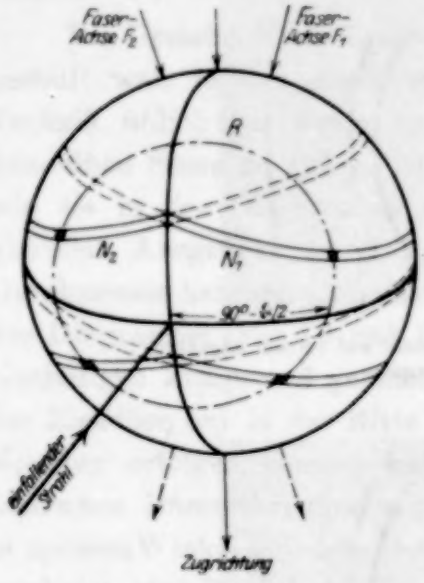


Fig. 21.
Schema der Reflexion an einem absorbierenden Medium bei polarer Schrägstellung der Faserachsen.
R = Reflexionskreis, N_1 und N_2 = zu den Faserachsen F_1 und F_2 gehörige Netzebenengürtel.

Da die Symmetrie der Interferenzen auf dem Diagramm dieselbe ist, wie die der Reflexionsstellen auf der Lagenkugel, so erkennt man aus der Fig. 21, daß sich Diagramme mit einsinniger Verschiebung aller Interferenzpunkte ergeben müssen. Weiterhin erkennt man, daß auch für die in der schematischen Figur nicht berücksichtigten, aus der Zeichenebene bis zum Grenzwinkel ϑ herausgedrehten Faserachsen dieses Ergebnis erhalten bleibt. Die zu diesen Faserachsen gehörigen Netzebenengürtel bedingen in ihrer Gesamtheit lediglich eine Verlängerung der reflektierenden Teile des Reflexionskreises. Da diese Verlängerung ferner in derselben Richtung erfolgt wie die schon vorhandene Verschiebung, so wird an der Symmetrie der Diagramme nichts geändert[2]).

Für Debye-Scherrer-Kreise mit Ablenkungswinkeln $\vartheta > 90^0$ überschneiden sich nach der obigen Bedingung 2 die beiden reflektierenden

---

[1]) M. Polanyi, ZS. f. Phys. 7, 149, 1921.

[2]) Die einsinnige Verlängerung der Interferenzen erkennt man folgendermaßen: Die größte Abweichung von den in der Fig. 21 eingezeichneten Reflexionsstellen ergibt sich nach Drehung der Faserachse um den Winkel $\vartheta/2$. Nach Drehung um ϑ ist die ursprüngliche Lage wieder erreicht.

Zylinderabschnitte. Es gelangt somit auf jede Seite der Kreise Licht von beiden Seiten des Drahtes, so daß die Interferenzen auch nach der anderen Seite verlängert werden und dadurch der Asymmetrieeffekt verwischt wird.

Die in den Fig. 16 und 17 dargestellten Diagramme zeigen deutlich die hier unter Zugrundelegung einer speziellen Textur (Lage der Faserachsen auf einem um die Längsachse des Drahtes beschriebenen einfachen Kegel) für das Röntgenogramm abgeleiteten Eigenschaften. Das Bestehen dieser Textur dürfte demnach erwiesen sein.

Tabelle 4. Neigung der Faserachsen ∥ [111] in verschiedenen Zonen hartgezogenen Kupferdrahtes.

$2r$ mm	γ	$2r$ mm	γ
1,75	$< 2^0$	0,9	4^0
1,6	9	0,4	~ 0
1,3	6		

r = Entfernung der untersuchten Schicht von der Drahtmitte,
γ = Neigungswinkel der Faserachsen gegen die Drahtachse.

Auf Debye-Scherrer-Kreisen mit kleinen ϑ-Winkeln konnte, besonders einfach auf Plattenaufnahmen, die Neigung der Faserachsen gegen die Längsrichtung angenähert bestimmt werden. Wir erhielten dabei für die Faserachsen ∥ [111] die in Tabelle 4 mitgeteilten Werte[1]). Man erkennt deutlich, daß unter einer sehr dünnen Oberflächenschicht, die nur geringe Neigung der Faserachsen (aber auch nur geringe Gleichrichtung — vgl. S. 787) aufweist, das Maximum der Schiefstellung auftritt. Der in dieser Zone beobachtete Neigungswinkel von 9^0 fällt mit dem Winkel der Ziehdüse zusammen. Bei weiterem Fortschreiten nach innen findet man ein stetiges Aufrichten der Faserachsen. Bei 0,2 mm Entfernung von der Drahtmitte verlaufen sie bereits völlig parallel der Längsachse. Die Textur eines hartgezogenen Drahtes hätte man sich dementsprechend etwa in der Weise vorzustellen, wie es Fig. 22 darstellt.

[1]) Auffälligerweise scheint die Neigung der Faserachsen ∥ [100] erheblich geringer zu sein. Einen Grund hierfür können wir nicht angeben.

In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, daß sich die Faserung ∥ [100] auch noch dadurch typisch von der ∥ [111] unterscheidet, daß ihre Einstellung mit erheblich größerer Streuung erfolgt (Tabelle 3), und daß sie bei der Rekristallisation der Drähte früher verschwindet (M. Ettisch, M. Polanyi, und K. Weissenberg, l. c.)

Schließlich sei noch hervorgehoben, daß sich die hier beschriebene Textur hartgezogener Drähte nicht in die von K. Weissenberg gegebene Systematik der Anisotropieklassen[1]) einfügt, da diese nur für homogene Texturen, bei denen die Kristallitanordnungen in allen Punkten des Materials statistisch gleich sind, gilt. Von einer Weissenbergschen Spiralfasertextur[2]) unterscheidet sich die Kristallitanordnung in einer bestimmten Zone der Drähte dadurch, daß hier die Faserachsen auf einem einfachen Kegelmantel liegen und nicht auf einem Doppelkegelmantel. Dadurch erhält die Drahtachse eine Polarität. Diese ist für „durchsichtige" Medien röntgenographisch jedoch nicht festzustellen, so daß für wenig absorbierende Substanzen in beiden Fällen die gleichen Diagramme erhalten werden. Streifendiagramme, wie sie an organischen Fasern beobachtet wurden[3]), könnten demnach außer durch Spiralfasertextur auch durch eine der oben beschriebenen Textur analoge Kristallitanordnung bedingt sein.

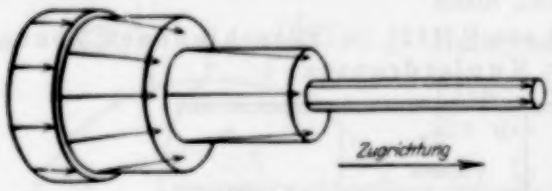


Fig. 22.
Texturschema eines hartgezogenen Drahtes. Richtung und Länge der Pfeile geben die Richtung der Faserachsen und den Grad der Gleichrichtung an.

3. Festigkeitsunterschiede der verschiedenen Zonen. Der eben beschriebene sehr erhebliche Unterschied im Feinbau der verschiedenen Zonen hartgezogener Drähte läßt Unterschiede auch in den übrigen Eigenschaften erwarten. Solche haben wir zunächst experimentell in der Festigkeit in der Tat feststellen können. Tabelle 5 gibt die erhaltenen Werte für zwei an verschiedenen Ausgangsdrähten angestellte Versuchsreihen wieder. In beiden Fällen ergibt sich die Festigkeit der Kernzone größer als die (einen Mittelwert über den ganzen Querschnitt

Tabelle 5. Festigkeitsunterschiede in verschiedenen Zonen hartgezogenen Kupferdrahtes.

Zustand	Festigkeit kg/mm²	Zustand	Festigkeit kg/mm²
Ausgangsdraht Durchm. = 4,85 mm	38,3	Ausgangsdraht Durchm. = 1,75 mm	46,1
Geätzt auf Durchm. = 3,2 mm	41,3	Geätzt u. nachgez. auf Durchm. = 1,0 mm	52,8
Gezogen = 3,2 mm	45,2	Gezogen . . . . . = 1,0 mm	51,0

[1]) K. Weissenberg, Ann. d. Phys. **69**, 409, 1923; l. c.
[2]) K. Weissenberg, ZS. f. Phys. **8**, 20, 1921.
[3]) R. O. Herzog und W. Jancke, Festschr. d. Kais. Wilh.-Ges. 1921, S. 118.

darstellende) Festigkeit des Ausgangsdrahtes. Trotz der in den Randzonen herrschenden größeren Turbulenz der Verformung überwiegt die Kaltverfestigung der stärker verformten Kernpartien.

Auf Unterschiede in den mechanischen Eigenschaften der verschiedenen Zonen kaltgezogener Stangen hat kürzlich auch L. Weiss an Hand der Stauchkurven von Proben hingewiesen, die in verschiedener Richtung aus den Stangen entnommen worden waren [1]).

III. Einfluß des Reckgrades.

Im vorangegangenen Abschnitt war gezeigt worden, daß die Güte der Ausbildung der Fasertextur in verschiedenen Teilen des Querschnitts eines hartgezogenen Drahtes eine sehr verschiedene ist. Insbesondere ist die Gleichrichtung in den Außenpartien eine sehr mäßige. Daß in ihnen auch durch außerordentlich weitgehendes Kaltziehen keine nennenswerte Besserung in der Gleichrichtung der Kriställchen erfolgt, zeigen die für verschiedene Reckgrade gültigen Aufnahmen von Kupferdraht (Fig. 15, 23 und 24). Ein Vergleich dieser Bilder mit Fig. 18 (bzw. Fig. 3) zeigt, daß der von 1,75 mm Durchmesser auf 0,4 mm abgeätzte Draht ungleich bessere Parallelorientierung der Einzelkörner aufweist, als der auf 0,35 mm und sogar der auf 0,05 mm gezogene Draht [2]).

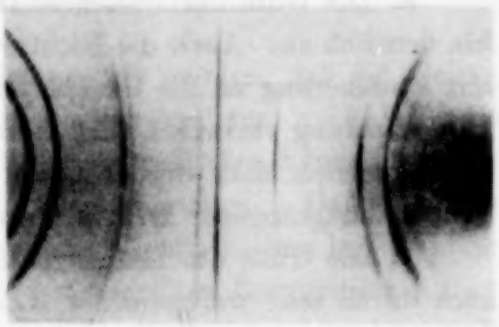


Fig. 23. Hartgezogener Kupferdraht, 0,35 mm Durchmesser.

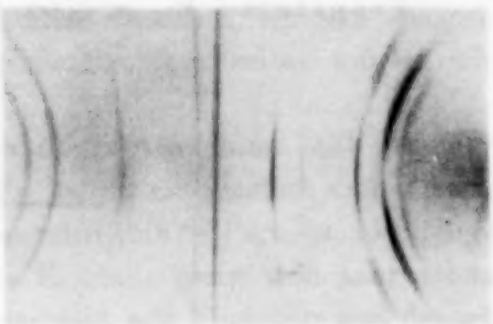


Fig. 24. Bündel hartgezogener Kupferdrähte, 0,05 mm Durchmesser.

Ein analoges Verhalten (Zurückbleiben der nach Weiterziehen beobachteten Gleichrichtung hinter der nach Abätzung gefundenen) haben wir auch an den übrigen untersuchten Metallen festgestellt.

---

[1]) L. Weiss, ZS. f. Metallkde. **19**, 61, 1927. Vgl. überdies Martens-Heyn, l. c. S. 290.

[2]) Infolge des hohen Absorptionskoeffizienten (vgl. S. 788) beträgt auch bei den dünnsten hier untersuchten Drähten die Dicke der reflektierenden Schicht erst ungefähr $^1/_{10}$ des Halbmessers.

IV. Zusammenfassung.

1. Die Gesetzmäßigkeiten von Röntgendiagrammen mit paralleler Lage des Filmzylinders zum einfallenden Röntgenstrahl werden beschrieben.

2. Die bisher an Aluminium, Kupfer und Palladium beobachtete doppelte Fasertextur hartgezogener Drähte (nach [111] und [100]) wird auch an Silber und Gold festgestellt.

3. Die Anteile der den beiden Orientierungsgruppen zugehörigen Gitterbereiche sind bei den verschiedenen flächenzentrierten Metallen sehr verschieden. Ein quantitativer Vergleich wird auf Grund von Photometrierung der Diagramme durchgeführt.

4. Die Güte der Gleichrichtung nimmt nach der Mitte des Drahtes hin deutlich zu. Auch die Richtung der Faserachsen ändert sich deutlich mit Annäherung an die Drahtmitte. Während sie hier exakt parallel der Längsrichtung verlaufen, sind sie in den Außenzonen bis zu einem Maximalwinkel gleich dem der Ziehdüse gegen die Drahtachse geneigt. Die Textur hartgezogener Drähte ist also nicht homogen.

5. Die Güte der Gleichrichtung in den oberflächlichen Zonen wird auch durch sehr weitgehendes Kaltziehen kaum verbessert.

6. In mechanischer Hinsicht sind die untersuchten Drähte durch erhöhte Festigkeit der Kernzone ausgezeichnet.

Frankfurt a. M., im März 1927.

Rekristallisationserscheinungen bei Aluminium.

Von **A. E. v. Arkel** und **M. G. v. Bruggen** in Eindhoven (Holland).

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 15. März 1927.)

Versuche an Aluminium ergaben: 1. die Zahl der Rekristallisationskeime wird durch die bei der Deformation entstandene Verfestigung bestimmt (wenn immer bei derselben Temperatur rekristallisiert wird); 2. das Ausbleiben der Rekristallisation bei sehr kleinen Deformationen hat seinen Grund darin, daß die Wachstumsgeschwindigkeit hier auf sehr kleine Werte hinabgesunken ist; 3. ein deformierter Kristall kann, auch wenn die Deformation noch unterhalb der Rekristallisationsschwelle liegt, nicht weiterwachsen auf Kosten von stärker deformiertem Material an seinen Begrenzungen.

In einer früheren Abhandlung[1]) ist gezeigt worden, daß die Keime, die in einem deformierten Metall Ausgangspunkte für neue Kristalle bilden, zugleich auch als Keime für Kristalle auftreten können, die bei der Umwandlung in eine neue Modifikation entstehen. Damit scheint nur diejenige Vorstellung über das Wesen der Kristallkeime im Einklang zu sein, nach welcher die Keime Stellen mit großem Energieinhalt sind, daß sich dort spontan neue spannungslose Kristallanfänge bilden können[2]).

Einige Erscheinungen bei der Rekristallisation bei Aluminium scheinen diese Auffassung weiter zu stützen. Im folgenden werden wir unter Keimen diejenigen Stellen im Material verstehen, wo sich spontan Kristallanfänge bilden können; diese Kristallanfänge selbst werden wir mit dem Namen Kerne bezeichnen.

Für die Versuche wurde technisch reines Aluminium mit ungefähr 1 Proz. Verunreinigung verwendet. Es wurde zu Blechen von 0,5 mm heruntergewalzt und dann auf hohe Temperatur (600° C) erhitzt, bis völlige Rekristallisation eingetreten war. Die Kristalle kann man sehr schön sichtbar machen durch zweimaliges Ätzen, erst mit Flußsäure und danach mit einem Salzsäure-Salpetersäuregemisch.

Wenn man Streifen aus diesem Material einer kleinen Deformation unterwirft, können bekanntlich bei erneutem Erhitzen neue Kristalle gebildet werden: die Zahl der Kristalle nimmt mit der Deformation stark zu. Bei obiger Vorstellung über das Wesen der Kristallkeime ist dies sehr begreiflich, denn je stärker die Deformation, desto größer die innere

[1]) A. E. v. Arkel und P. Koets, ZS. f. Phys. **41**, 701, 1927.

[2]) J. A. M. v. Liempt, De Natuur **46**, 274, 1926. Siehe auch H. Alterthum, ZS. f. Metallk. **14**, 417, 1922.

Energie und desto größer also die Wahrscheinlichkeit, daß an bestimmten Punkten (Keime) sich spontan Kerne ausbilden können (Fig. 1).

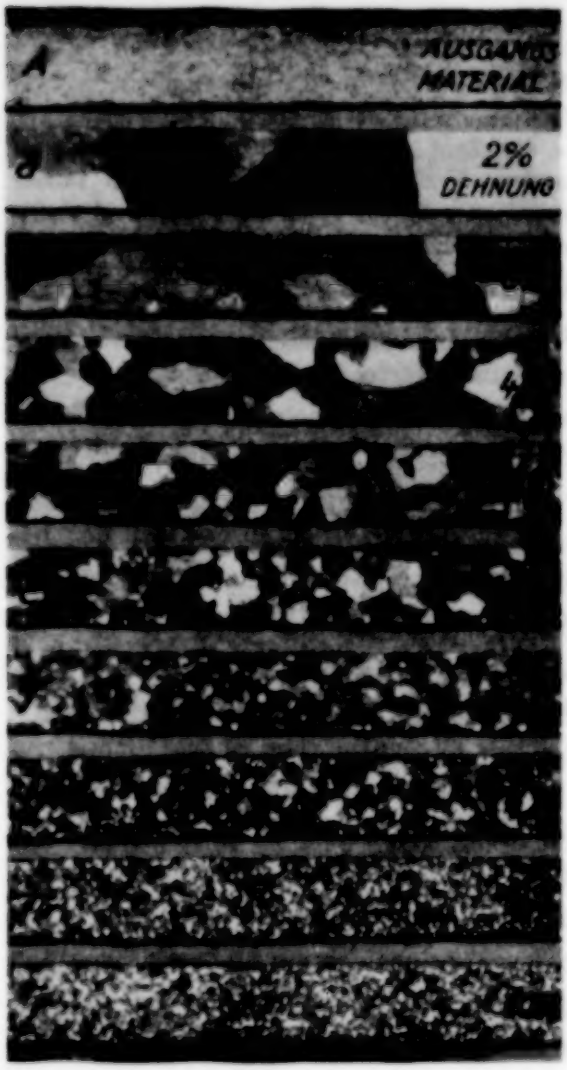


Fig. 1.

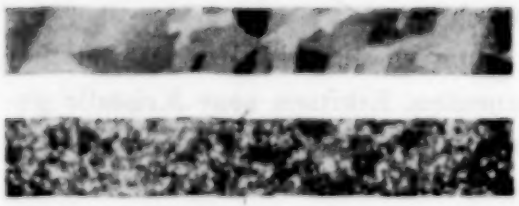


Fig. 2.

Nun lehrt aber die Erfahrung, daß die Zahl der neugebildeten Kristalle nicht nur von dem Deformationsgrade, sondern auch von dem Ausgangszustand des Materials abhängt. Wenn wir immer von völlig ausgeglühtem Material ausgehen, kann nur noch ein Unterschied in der Korngröße vorhanden sein.

Dieselbe (kleine) Deformation wird z. B. auf einen Einkristall (der natürlich aus demselben Material hergestellt war) einen ganz anderen Einfluß haben wie auf ein feinkörniges Material. Die Zahl der neuen Kristalle nach dem Erhitzen ist im ersten Falle sehr viel kleiner als im zweiten, obwohl die Dehnung in beiden Fälien 10% war (Fig. 2). Es ist also nicht die Größe der Deformation, die für die Zahl der Keime maßgebend ist. Nun können wir den Einkristall und den feinkörnigen Stab auch so weit dehnen, daß die Belastung dieselbe geworden ist. In diesem Falle ist das Resultat das umgekehrte: nach der Rekristallisation findet man mehr Kristalle im früheren grobkörnigen Ausgangsmaterial (Fig. 3).

Als Ausgangsmaterial dienten in diesem Falle Stäbchen mit einer Korngröße wie die Streifen in Fig. 1, *a*, *c* und *A*. Wenn man nun aber

so vorgeht, daß die Dehnung so weit fortgesetzt wird, bis die Belastung pro Quadratzentimeter Querschnitt dieselbe ist, so findet man nahezu dieselbe Zahl von neuen Kristallen, unabhängig vom Anfangszustand. Das bedeutet also, daß wir die Dehnung so weit getrieben haben, daß die Verfestigung für alle Stäbchen denselben Wert erreicht hat: also geben Metallproben verschiedenen Feinheitsgrades bei der Rekristallisation eine

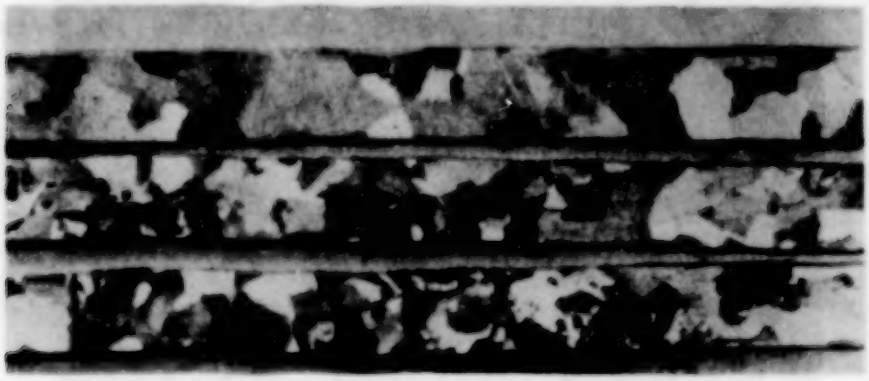


Fig. 3.

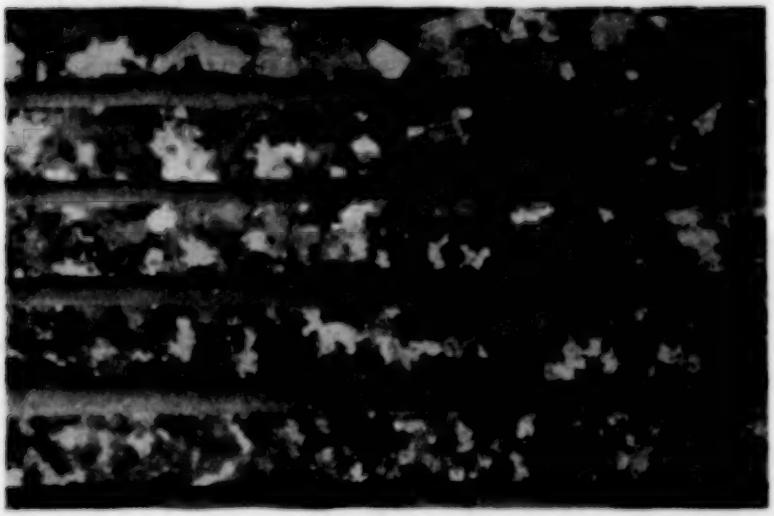


Fig. 4.

gleiche Anzahl Kristalle, wenn sie bis zur selben Verfestigung deformiert worden sind.

In Fig. 4 ist dies Resultat wiedergegeben. Das Ausgangsmaterial war im vorliegenden Falle eine Reihe Streifen, wie sie in Fig. 1 unter a, c, e, g, j wiedergegeben sind, es war also ein großer Unterschied in der Korngröße vorhanden. Die Last war in diesem Falle 7 kg/mm². Fig. 5 gibt das Ergebnis bei einer Belastung von 10 kg/mm². Auf den Unter-

schied in den Kristallbegrenzungen kommen wir noch zurück. Die Zahl der Kristalle ist auch hier ungefähr dieselbe für verschiedene Streifen.

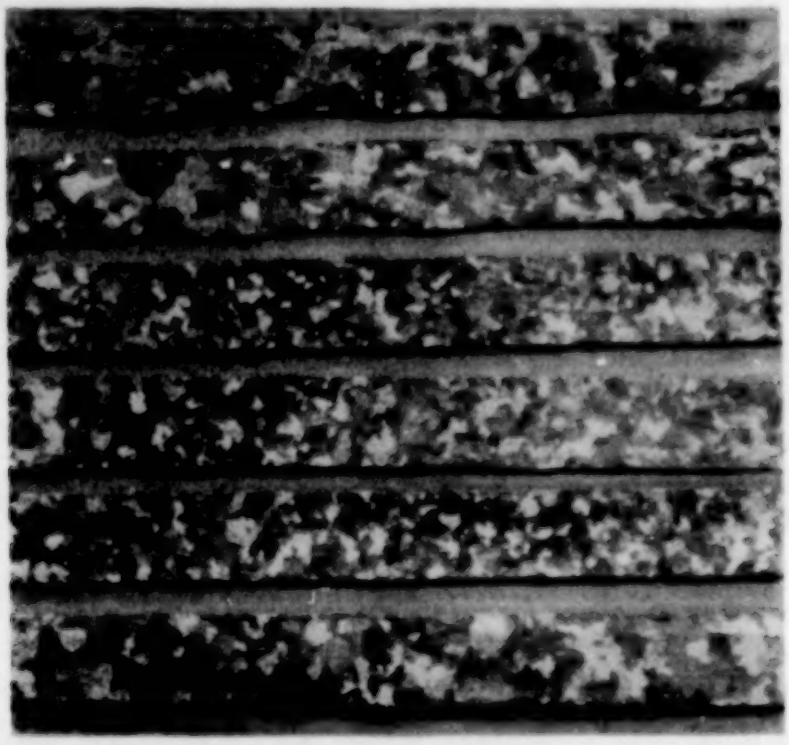


Fig. 5.

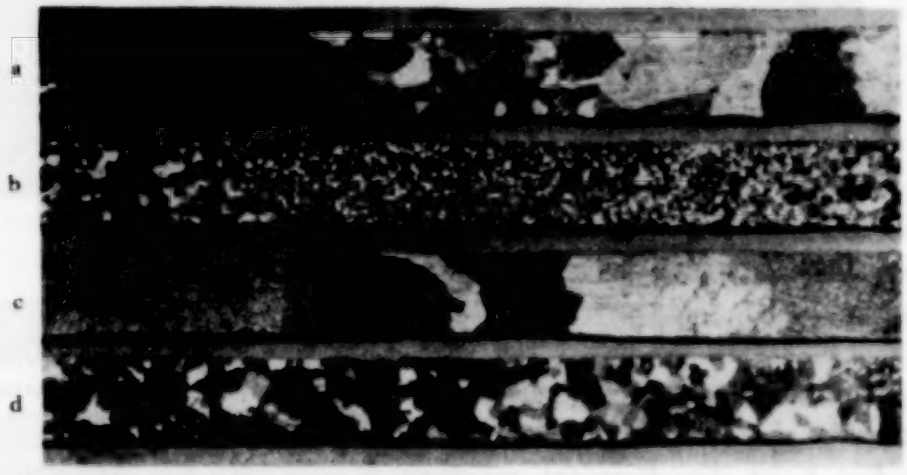


Fig. 6.
Dehnung 5%. a bei 500°, b kalt, Dehnung 10%. c bei 500°, d kalt.

Alle Einflüsse, die die Verfestigung herabsetzen, werden also auch die Zahl der Kristalle nach der Rekristallisation verringern. Wird also

die Deformation bei höheren Temperaturen ausgeführt, so wird auch die Zahl der Kristalle nach der Rekristallisation kleiner sein (Fig. 6).

Daß bei gleicher Deformation die Verfestigung bei Einkristallen geringer ist als bei feinkörnigem Material, ist bekannt[1]).

Im idealen Kristall würde vielleicht die Deformation nur aus Gleitungen bestehen und ohne Verfestigung vor sich gehen. Daß Verfestigung überhaupt eintritt, zeigt schon, daß die Deformation nicht ohne Störungen im Raumgitter möglich ist, aber sie wird beim Einkristall

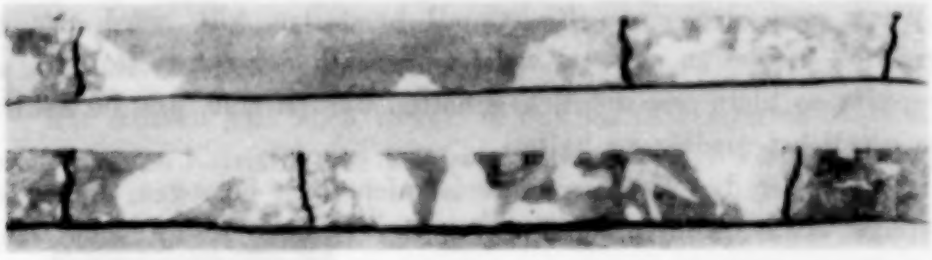


Fig. 7.

Fig. 8.

doch immer noch geringer sein als beim polykristallinen Material, wo die Kristallite einander bei der Gleitung hindern. Es ist daher nicht zu verwundern, daß eben die Korngrenzen am meisten deformiert werden. Ein Aluminiumstab, der gerade zwei Kristalle enthält, schnürt sich an der Grenzstelle am wenigsten ein wegen der größeren Verfestigung an diesem Orte, sehr oft ist eben diese Stelle Ausgangspunkt für neue Kristalle (Fig. 7).

Wenn wir annehmen, daß die Keimzahl einfach durch die Verfestigung bestimmt wird, dann können wir uns noch eine Reihe von Erscheinungen erklären.

Wir schneiden aus einem großen Aluminiumkristall zwei gleiche Streifen, aber in verschiedener Richtung aus. Die gleiche Deformation (8 Proz. Dehnung) hat in beiden Fällen zwei verschiedene Folgen. In den Streifen werden nämlich die Gleitflächen im allgemeinen verschieden

[1]) G. Masing und M. Polanyi, ZS. f. Phys. **28**, 169, 1924.

orientiert sein in bezug auf die Dehnungsrichtung, und die Deformation wird eine verschiedene Verfestigung und damit eine verschiedene Zahl der Keime zur Folge haben (Fig. 8).

Nicht jede Deformation wird eine Rekristallisation veranlassen; die Deformation muß einen bestimmten Wert überschreiten. Auf diese Deformationsschwelle werden wir noch zurückkommen.

Es ist aber nach dem Vorangehenden klar, daß diese Schwelle um so niedriger liegen wird, je kleiner die Kristalle im Ausgangsmaterial waren.

Wenn man also einen Einkristall herstellen will, wird man eine Deformation herstellen müssen, welche oberhalb der Schwelle liegt, aber andererseits so klein wie möglich gehalten werden muß, um die Zahl der Keime möglichst niedrig zu halten.

Ist nun aber das Ausgangsmaterial nicht sehr homogen, finden sich also einige etwas größere Kristalle in der feineren Hauptmenge einge-

Fig. 9.

schlossen, dann kann es sein, daß bei der Dehnung die größeren Kristalle unterhalb der Deformationsgrenze bleiben, also nicht rekristallisieren können und nach der Rekristallisation noch als Einschlüsse im Einkristall wahrnehmbar sind (Fig. 9).

Wir müssen jetzt noch begreiflich machen, warum die Einschlüsse nicht von den heranwachsenden Kristallen aufgezehrt werden, andererseits aber auch die Fähigkeit selbst als Kerne auftreten zu können, entbehren. Um dieses einzusehen, müssen wir die Deformationsgrenze etwas näher betrachten.

Daß bei sehr kleinen Deformationen keine Rekristallisation eintritt, kann zwei Ursachen haben:

1. es fehlen alle Keime;

2. es gibt Keime, aber die Rekristallisationsgeschwindigkeit ist so klein, daß eventuell gebildete Kerne praktisch nicht weiterwachsen.

Nun kann man leicht zeigen, daß die Geschwindigkeit des Kristallwachstums bei kleinen Deformationen praktisch Null wird, indem be-

wiesen wird, daß Kristallkeime, die absichtlich in das Material eingeführt werden, nicht weiterwachsen.

Wir gehen von dem Gedanken aus, daß ein kleiner Kristall im deformierten Material als Kern auftreten kann. Daß ein kleiner Kristall in nicht deformiertem Metall nicht oder nur sehr langsam weiter wächst, kann man zeigen, indem man in einem ausgeglühten Material, aus nur einem oder aus vielen Kristallen bestehend, an bestimmten Stellen eine sehr starke aber räumlich wenig ausgedehnte Deformation hervorruft, z. B. durch einen Nadelstich. Dann werden sich in der unmittelbaren Umgebung des Stichpunktes kleine Kristalle ausbilden, die nur so weit wachsen, als die Deformationszone sich ausdehnt (Fig. 10).

Wir müssen jetzt noch beweisen, daß im deformierten Material dergleichen kleine Kristalle sehr wohl weiter auswachsen können. Wir geben

Fig. 10.

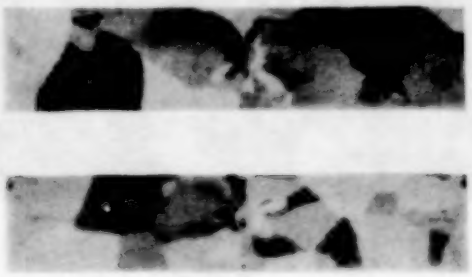


Fig. 11.

dem Aluminiumstreifen wieder dieselbe Deformation durch Nadelstiche, aber jetzt wird der Streifen überdies noch etwas über die Deformationsschwelle gedehnt.

Ohne die Nadelstiche würden wir beim feinkörnigen Material nach der Rekristallisation ungefähr zehn große Kristalle bekommen haben (Fig. 1 a), deren Begrenzungen ein Polygonnetz bilden. Die Dehnung hat zur Folge, daß im Material ungefähr zehn Kristallkeime sich spontan ausbilden konnten. Zu diesen Kristallen, welche durch die Dehnung entstanden sind, kommen jetzt noch die Kristalle, die von den stark deformierten Punkten ausgehen. Sie bilden einen Hof um den Stichpunkt; man sieht, wie jetzt die Kristalle weit in die deformierte Umgebung hineingewachsen sind (Fig. 11).

Die Wachstumsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmender Deformation allmählich ab, wie man am einfachsten zeigen kann mit Hilfe von Metallstücken, die nicht an allen Punkten gleich stark deformiert sind.

Wir nehmen jetzt sehr breite Aluminiumbleche. Die Klemmen des Dehnungsapparates greifen die Bleche nur in der Mitte an den Stellen $A - B$ und $A' - B'$ an. Die unmittelbare Umgebung wird dann sehr stark deformiert werden, und die Stärke der Deformation wird in allen Richtungen allmählich abnehmen, wie schon durch die Rekristallisation gezeigt wird (Fig. 12). Ist die Dehnung geringer, dann kann man einen Eindruck über das Abnehmen der Wachstumsgeschwindigkeit bekommen, indem man das Wachsen eines einzelnen Kristalls verfolgt. Fig. 13 zeigt die Grenze eines Kristalls, nachdem er hintereinander 2, 2, 5, und 10 Minuten auf 600° erhitzt worden war. Die Zeit, die für dieselbe Verschiebung erforderlich ist, wächst, wenn der Kristall in weniger deformiertem Metall weiter wächst.

Fig. 12.

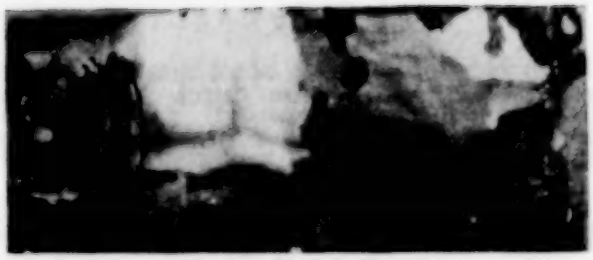


Fig. 13.

Aber auch durch Betrachtung des fertigen Rekristallisationsbildes kann man zum gleichen Resultat kommen. Ist das Material gleichmäßig deformiert, so wachsen die Kristalle mit gleicher Geschwindigkeit in allen Richtungen. Die Grenzen in der Oberfläche sind also im Anfang Kreise; nach vollständiger Rekristallisation werden sie in Polygone übergehen, wie aus der geometrischen Konstruktion folgt und auch meistens tatsächlich der Fall ist. Ist aber die Deformation nicht homogen, die Wachstumsgeschwindigkeit also an verschiedenen Stellen eine verschiedene, so lehrt die Konstruktion, daß sich gekrümmte Kristalle ausbilden müssen, wie in Fig. 14 schematisch angegeben ist. Dieses Schema hat eine auffallende Ähnlichkeit mit den tatsächlich gefundenen Strukturen (Fig. 15).

Wir können also annehmen, daß mit der Deformation auch die Wachstumsgeschwindigkeit abnimmt und bei der Deformationsschwelle praktisch gleich Null geworden ist.

Wir können nun die Versuche mit kleiner homogener Deformation zusammen mit stellenweise starker Deformation noch weiterführen, indem wir nämlich zwischen beiden Bearbeitungen noch eine Rekristallisation einschalten. Alles zusammen sind dann folgende Kombinationen möglich: 1. Dehnung, 2. Stich, 3. Dehnung–Stich, 4. Stich–Dehnung, 5. Dehnung–Rekristallisation–Stich, 6. Stich–Rekristallisation–Dehnung.

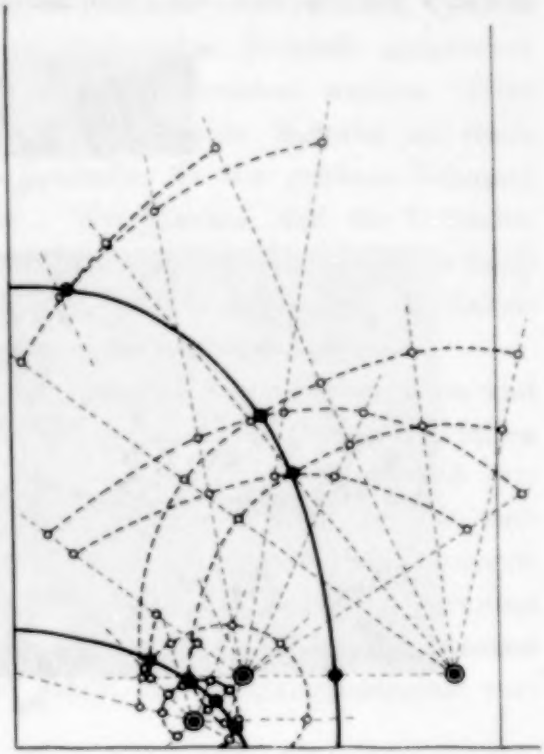


Fig. 14.

Als Material wurde hier immer das Feinkörnige durch Auswalzen und Glühen hergestellte, verwendet. Die homogene Deformation bestand aus einer Dehnung von 2 Proz.

Die drei ersten Fälle sind schon besprochen worden. 4 gibt ungefähr dasselbe Bild wie 3, nur ist an den Rändern der Löcher schon vor der Dehnung eine Verfestigung eingetreten, so daß die Verformung bei der Dehnung eine etwas effektivere ist; es entstehen also etwas mehr Kristalle. 5 ist wieder

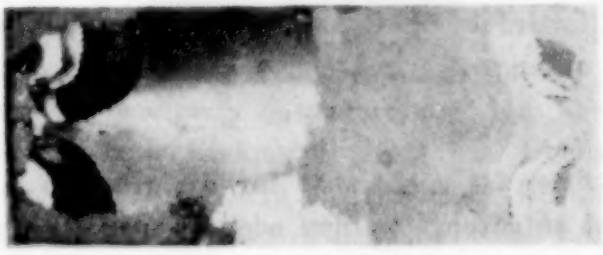


Fig. 15.

fast dasselbe wie 2, nur werden die Nadelstiche in sehr grobkörnigem Material angebracht (Fig. 16). Bei 6 gibt es zwei Möglichkeiten. Die zweite Dehnung wird hier ausgeführt mit einem Material, das überall

sehr feinkörnig ist, nur an einigen Punkten etwas größere Kristalle enthält. Nun kann die Dehnung so groß sein, daß auch für die größeren Kristalle die Deformationsschwelle überschritten ist. Dann werden alle Kristalle aufgezehrt und das Rekristallisationsbild wird genau dasselbe sein wie bei 1 (Fig. 17). Die Dehnung kann aber auch so gewählt werden, daß die Deformationsschwelle nur für das feinkörnige

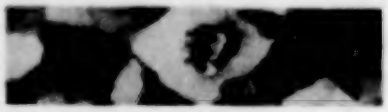


Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 18.

Material überschritten ist, nicht aber für die größeren Kristalle. Diese können also nicht aufgezehrt werden oder, genauer gesagt, sie werden so langsam aufgezehrt, daß während der kurzen Rekristallisationszeit davon nichts zu bemerken ist. Es ist aber noch möglich, daß sie als Kerne auftreten können; in diesem Falle muß der Zustand am Ende derselbe sein wie bei 3 oder 4. Können sie aber nicht weiter wachsen, so wird das Bild dasselbe sein wie bei 5. Es zeigt sich nun, daß das letztere

tatsächlich der Fall ist, und dies bedeutet also, daß Kristalle, die nur sehr wenig deformiert sind, nicht als Kerne auftreten können (Fig. 18).

Jetzt können wir verstehen, wie es kommt, daß bei Versuchen, um Einkristalle zu machen durch Dehnung und Ausglühen von nicht sehr homogenem, feinkörnigem Material, immer kleine Kristalle übrigbleiben, die gar nicht, oder erst nach sehr langem Erhitzen verschwinden. Damit auch diese Kristalle durch den heranwachsenden Kristall aufgezehrt werden können, müssen die Kristalle stärker deformiert werden. Gibt man aber eine größere Dehnung, so wird das feinere Material zu stark deformiert und es entstehen mehrere Kristalle, da die größere Dehnung eine erhöhte Kernzahl zur Folge hat. Wir glauben, daß die Tatsache, daß wenig deformierte Kristalle bei der Rekristallisation weniger schnell aufgezehrt werden als stärker deformierte, bei der Erklärung der Rekristallisationserscheinungen noch zu wenig in Betracht gezogen ist.

Wenn man aus einem feinkörnigen Material durch Deformation und Ausglühen ein grobkörniges Gefüge mit eingeschlossenen kleinen Kristallen bekommen hat, und man bemerkt, daß diese Kriställchen allmählich verschwinden, wenn die Erhitzung sehr lange fortgesetzt wird, so hat man dies vielfach als ein Aufzehren von neugebildeten kleinen Kristallen durch größere gedeutet. Diese Deutung ist nur dann die richtige, wenn man sich davon überzeut hat, daß die kleinen Kristalle wirklich Neubildungen sind und nicht etwa Kristalle, die schon im Ausgangsmaterial vorhanden waren.

Sind die eingeschlossenen Kristalle von der Größenordnung von einigen Millimeter Durchmesser, so gelingt dieser Nachweis sehr leicht mit Hilfe einer Laueaufnahme. Sind nämlich die Kristalle durch Rekristallisation entstanden, so sind sie nahezu fehlerfrei, und die Interferenzpunkte sind sehr scharf.

Eine Deformation, die noch weit unter der Rekristallisationsschwelle liegt, hat schon eine Verwaschung der Interferenzpunkte zur Folge.

Sehr lehrreich ist in diesem Zusammenhang ein Versuch mit einem Einkristallstäbchen. Beim Einkristall liegt die Deformationsschwelle bei ungefähr 6 Proz. Dehnung. In das Stäbchen wurden einige kleine Löcher geschlagen und weiter 8 Proz. gedehnt. Die Löcher waren aber etwas groß ausgefallen und hatten stark aufstehende Ränder. In der Umgebung der Löcher war dadurch eine große Widerstandsfähigkeit gegen Dehnung entstanden, so daß die Dehnung nur zwischen den Löchern eintrat. Die Umgebung der Löcher blieb also unter der Deformationsschwelle. Nach der Rekristallisation waren somit um die Löcher herum

kreuzförmige Teile vom Ausgangskristall übriggeblieben, wie aus der gleichen Reflexion dieser Teile zu sehen war (Fig. 19). Laueaufnahmen zeigten nun deutlich die Deformation, die diese Kristallstücke bei der Dehnung erlitten hatten; die Interferenzpunkte waren verwaschen. Die übrigen Kristalle, die neu entstanden waren, zeigten sehr scharfe Interferenzpunkte.

Kleine Dehnungen oberhalb der Deformationsschwelle haben bei Einkristallen und bei sehr feinkörnigem Material beim Ausglühen Rekristallisationsstrukturen mit scharf begrenzten Kristalliten zur Folge. Man

Fig. 19.

kann annehmen, daß in diesem Falle die Deformation und also auch die Verfestigung gleichmäßig über das ganze Metallstück verteilt ist. Bei grobkörnigen Materialien werden aber durch kleine Deformationen die einzelnen Kristalle nicht alle gleich stark verfestigt werden, da die Orientierung nicht für alle dieselbe ist. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird daher an verschiedenen Stellen einen verschiedenen Wert haben. Die Kristallumrisse werden dadurch ganz unregelmäßig sein, wie man am besten in Fig. 4 sehen kann.

Eindhoven, den 9. Dezember 1926.

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

(Aus den Kaiser Wilhelm-Instituten für Faserstoffchemie und für Silikatforschung.)

Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. I.

Von **W. Ehrenberg** und **H. Mark** in Berlin-Dahlem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927.)

Es werden zwei Methoden angegeben, die es gestatten, die spektrale Breite der Röntgenemissionslinien zu vermessen. 1. Photographisch durch Vergleich der Reflexionsbreiten in verschiedenen Ordnungen, wobei sich ergibt, daß diese Breite (Winkelbreite) mit steigender Ordnung zunimmt. 2. Ionometrisch durch ein Kompensationsverfahren mit zweimaliger Reflexion an gleichartigen Kristallen. Die Messungen beider Verfahren stimmen miteinander größenordnungsmäßig überein. Ergebnis: Die spektrale Breite der Mo $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ und Rh $K\alpha_1$ betragen 0,204, 0,199 und 0,175 X E., was die aus der klassischen Strahlungsdämpfung zu errechnenden Werte etwa um das Drei- bis Vierfache übertrifft.

Für die Kenntnis des Emissionsvorganges der Spektrallinien ist es von großem Interesse, neben ihrer Frequenz (oder Wellenlänge) und ihrer Intensität auch ihre spektrale Breite oder, genauer gesagt, ihre innere Intensitätsverteilung zu kennen. Daß die Linien nicht unendlich scharf sind, ist eine alte Erfahrung, wenigstens für die Gebiete der ultravioletten, sichtbaren und ultraroten Strahlen. Die Gründe hierfür können zweierlei Art sein:

a) Sie liegen in der Natur des Emissionsvorganges.

Dann ist der Grund vom klassischen Standpunkt die Dämpfung durch Ausstrahlung; vom quantentheoretischen die natürliche Breite der Energieniveaus.

b) Sie sind äußerer Natur: Dopplereffekt, Zusammenstöße, äußere Felder.

Im Gebiet des sichtbaren und ultravioletten Lichtes ist es nur unter großen Schwierigkeiten möglich, diese einzelnen Ursachen zu trennen; im Röntgengebiet scheinen die Umstände viel günstiger zu liegen: Dopplereffekt und Stoßdämpfung werden der Rechnung nach außerordentlich klein, die Strahlungsdämpfung wäre dagegen relativ groß, da sie nach der klassischen Theorie in $\Delta\lambda$ konstant ist [$= 0{,}05$ X-E.][1]), wenn sie überhaupt in der von dieser Theorie erwarteten Größe vorliegt. Auch Störungen des Emissionsvorganges durch äußere Felder würden sich jedenfalls bei den Röntgenlinien weniger bemerkbar machen als im optischen Fall.

[1]) Vgl. W. C. Mandersloot, Jahrb. f. Rad. **13**, 1, 1916.

Die erste Frage bei diesen Untersuchungen ist nun: wie verhält es sich mit dem Auflösungsvermögen der zur Spektralanalyse verwendbaren Kristallgitter?

Während die Laue sche Interferenzbedingung als rein kinematische Interpretation des Reflexionsvorganges wegen der großen Zahl der zusammenwirkenden Teilchen ein ganz außerordentlich hohes Auflösungsvermögen ergibt, hat der weitere Ausbau der Laueschen Theorie, der durch P. P. Ewald bzw. C. G. Darwin[1]) vollzogen wurde, gezeigt, daß in einem wichtigen Punkte das Kristallgitter sich von einem optischen Gitter unterscheidet: die einzelnen schwingenden Teilchen sind nicht unabhängig voneinander, sondern stehen in dynamischer Wechselwirkung. Aus ihr ergibt sich eine gewisse Breite der Reflexion, die im Mittel wenige Sekunden beträgt, die aber mit steigender Ordnung abnimmt. Immerhin kann man auch mit dieser Einschränkung Beträge von weniger als $^1/_{100}$ X-E. auflösen.

Untersuchungen über die Intensitäten ergaben aber, daß bei den meisten natürlichen Kristallen das Auflösungsvermögen noch viel geringer ist. Denn aus der Breite der Reflexion ergibt sich ein Maximalwert für die Intensität der Interferenzstrahlen, verglichen mit der Intensität der einfallenden Strahlen. Hat etwa der einfallende Strahl eine Divergenz von einer Minute, beträgt der Reflexionsbereich aber nur eine Sekunde, so kann der Kristall, selbst wenn er im Reflexionsbereich alles reflektiert, höchstens $^1/_{60}$ des einfallenden Strahles reflektieren. Versuche ergaben aber fast immer im Vergleich zur dynamischen Theorie zu hohe Reflexionskoeffizienten, die von Kristallexemplar zu Exemplar verschieden waren und auch von der Vorbehandlung des Kristalls abhingen. Darwin schloß daraus, daß jeder oder fast jeder makroskopische Kristall aus sehr vielen kleinen Kristallen zusammmengesetzt ist, die mosaikartig kleine Winkelfehler zueinander haben. Diese Mosaikstruktur, die übrigens auch durch direkte geometrische Untersuchungen bestätigt wurde, oder genauer die Größe des Winkelfehlers, der oft mehrere Minuten beträgt, bestimmt als gröbste Einschränkung die Möglichkeiten der spektralen Auflösung in der Röntgenspektroskopie.

Gleichviel also, ob es sich darum handelt, die dynamischen Verhältnisse bei den Kristallinterferenzen zu untersuchen oder höchste spektrale Auflösung zu erhalten, die erste Aufgabe ist, einen Kristall zu

---

[1]) C. G. Darwin, Phil. Mag. **27**, 315, 625, 1914; P. P. Ewald, Ann. d. Phys. (4) **54**, 519, 1918.

finden, bei dem der Winkelfehler der Mosaikstruktur klein ist gegenüber der aus den dynamischen Verhältnissen herrührenden Breite. Die Methode der Untersuchung ist prinzipiell sehr einfach, sie besteht im wesentlichen darin, eine Spektralaufnahme mit feststehendem Kristall und möglichst enger Blende zu machen und die Platte so weit vom Kristall bzw. der Blende entfernt aufzustellen, daß man die Verbreiterung der Linie mit der Entfernung — die Winkelbreite — messen kann. Also je nach Größe der Blende bis zu 10 m.

Wir hatten nun einen nahezu idealen Kristall in einem Diamantoktaeder von etwa 10 mg Gewicht gefunden. Nach der oben erwähnten dynamischen Theorie der Röntgeninterferenzen müßte die Winkelbreite der an (111) reflektierten $K\alpha$-Strahlung des Molybdäns etwa 2″ betragen, wenn die charakteristische Strahlung als unendlich schmal angenommen wird. Diese Halbwertsbreite[1]) ist nach P. P. Ewald durch den Ausdruck[2])

$$\Delta\vartheta = \frac{1}{2}\,\frac{4\sum_t \frac{e^{2\pi i(hr_t)}}{\Omega_t}}{\sin 2\vartheta}$$

bestimmt. Mit zunehmendem Ablenkungswinkel nimmt diese Breite zunächst ab und beträgt bei der Interferenz (333) nur noch 0,8″. Wenn die K-Emissionslinien des Mo als unendlich schmal gelten könnten, müßte man diese Abnahme sehr deutlich merken.

Der Diamant wurde also mit einem divergenten Bündel der von dem Rohr ausgehenden Mo-Strahlung beleuchtet (Fig. 1). Die Blenden vor dem Kristall waren alle größer als der Kristall selbst. Dann wurden die Interferenzen (111), (333) und (555) am Leuchtschirm eingestellt und es wurde aus dem reflektierten Strahl durch eine unmittelbar hinter dem Kristall angebrachte Lochblende von 0,07 mm Durchmesser ein feines Bündel herausgeblendet. Das ließ sich folgendermaßen erreichen: Um die Achse, die den Kristall trug, war in etwa 15 mm Abstand eine verbleite Messingscheibe drehbar, in die in der Höhe des Kristalls ein Loch von 1 mm Durchmesser gebohrt war. Auf dieser Scheibe lag nun, drehbar angebracht, eine Scheibe aus dünnem Goldblech, in die ein Loch von 1 mm und das feine Loch von 0,07 mm Durchmesser

[1]) Unter Halbwertsbreite verstehen wir im Anschluß an Mandersloot die Entfernung vom Maximum bis zu der Stelle, wo die Intensität auf die Hälfte gesunken ist. In der vorläufigen Mitteilung war der doppelte Betrag gemeint; daher die Abweichungen in den Zahlenangaben.

[2]) P. P. Ewald, Phys. ZS. **26**, 29, 1925.

gebohrt waren. Durch Drehung dieser Scheibe konnte man erreichen, daß die Zentren ihrer Bohrungen mit dem Zentrum des Loches in der Messingscheibe zusammenfielen; an diesen Stellen waren auch Marken angebracht. Die Einstellung geschah nun so, daß zuerst die ganze Messingscheibe beiseitegedreht und die gewünschte Interferenz am Leuchtschirm eingestellt wurde. Nachdem der Kristall in dieser Stellung festgestellt war, wurde die Messingscheibe in die Lage gebracht, daß der reflektierte Strahl durch das Loch in der Messingscheibe und die große Bohrung der Goldblende hindurchging. Auch das ließ

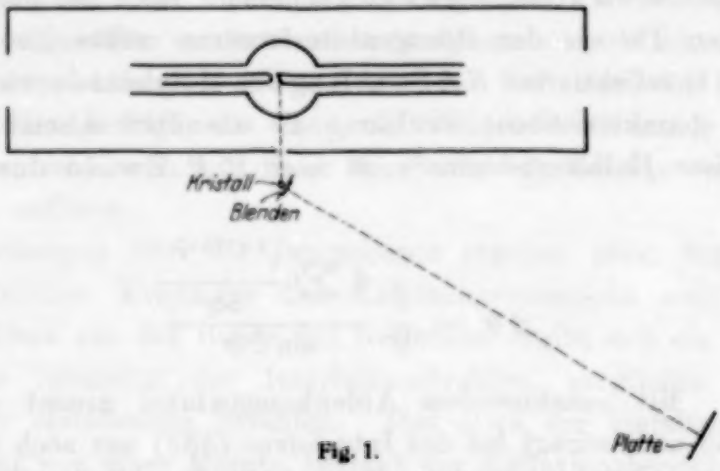


Fig. 1.
Versuchsanordnung zur photographischen Bestimmung der Linienbreite.

sich noch am Leuchtschirm einstellen. Nachdem auch die Messingscheibe festgestellt war, wurde die Goldblende so weit gedreht, daß sich ihre feine Bohrung vor dem Diaphragma in der Messingscheibe befand. Der feine Strahl, der durch diese Scheibe noch hindurchging, konnte natürlich am Leuchtschirm nicht mehr beobachtet werden. Die photographische Platte war an der geeigneten Stelle in einem Abstand von $d = 60$ bis 100 cm aufgestellt, die Expositionen dauerten bis zu 40 Stunden. Den geometrischen Bedingungen gemäß erhält man dann auf der Platte eine Linie, deren gemessene Breite, vermindert um den bekannten Durchmesser der Blende und dividiert durch die Entfernung, unmittelbar die Winkelbreite der Reflexion ergibt. Von der Verwendung einer Schlitzblende, bei der die Einstellung wesentlich einfacher gewesen wäre, wurde abgesehen, da kleine Justierungsfehler einer solchen das Resultat fälschen können.

Was bei der Ausmessung der Breite nun wirklich gemessen wird, ist sehr schwer genau zu sagen. Wir haben uns bemüht, von halber Spitzenintensität zu halber Spitzenintensität zu messen. Das besagt zwar

nicht sehr viel. Immerhin wird der Fehler im Endresultat 100 Proz. nicht überschreiten, und das genügte, um in ein Gebiet, bei dem nicht einmal Größenordnungen bekannt sind, einen ersten Einblick zu erhalten.

Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Ordnung	ϑ	d cm	Gemessene Breite cm	Halber Divergenzwinkel H_p Bogenmaß	sec	Halbwertsbreite nach Ewald H_E
111	10^0	100	0,0129	$27 \cdot 10^{-6}$	5,5	$9{,}6 \cdot 10^{-6}$
333	31	100	0,02	62	13,2	3,7
555	60	60	0,03	190	39	3,8

Die Winkelbreite der Kristallreflexionen nimmt also mit steigender Ordnung zu[1]); es ergibt sich das Gegenteil dessen, was zunächst zu erwarten war. Aber es gibt keine Möglichkeit, diesen Befund auf Kristalleigentümlichkeiten zurückzuführen. Kristallfehler, welche der Diamant gegebenenfalls noch haben könnte, dürften nur eine von der Ordnung der Reflexion unabhängige konstante Verbreiterung ergeben. Auch die Wärmebewegung, durch die nach I. Waller[2]) die diffus gestreute Strahlung in der Umgebung der Interferenzen angehäuft wird, kann unter den vorliegenden Bedingungen (Kristallgröße, Atomwärme des Diamanten, verwendete Wellenlänge) die gefundenen Werte nicht erklären.

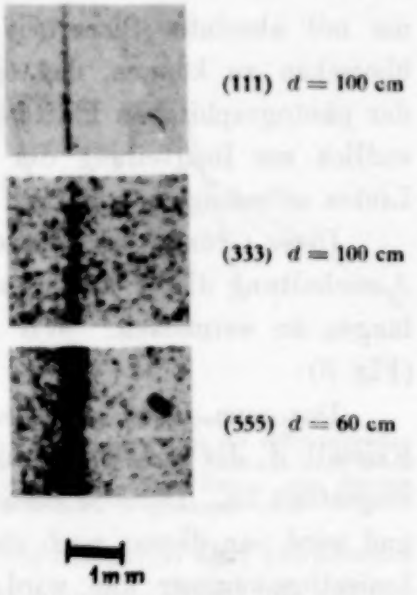


Fig. 2. Die Reflexion von Mo $K\alpha_1$ an Diamant in verschiedenen Ordnungen bei gleichem Spalt. Spaltdurchmesser 70 μ.

Nimmt man dagegen an, daß der Mo $K\alpha$-Linie eine gewisse natürliche Breite zukommt, so ergibt sich aus dem Braggschen Reflexionsgesetz

$$\Delta\lambda = \Delta\vartheta \cdot \lambda \cdot \operatorname{cotg}\vartheta = \Delta\vartheta \cdot \frac{2d}{n} \cdot \cos\vartheta$$

[1]) Auch Siegbahn hatte beobachtet, daß die Linien in höheren Ordnungen unschärfer werden. ZS. f. Phys. **9**, 74, 1922.

[2]) I. Waller, Diss. Upsala, 1925.

eine Zunahme der Winkelbreite der Reflexion mit steigendem Winkel. Führt man die Rechnung aus, indem man die oben mitgeteilten Zahlen zugrunde legt und $\Delta\vartheta$ gleich $\sqrt{H_p^2 - H_E^2}$ setzt, so erhält man folgende Werte:

Ordnung	$\Delta\lambda$ in X-E.
111	0,102
333	0,074
555	0,078

Diese Werte stimmen innerhalb der Fehlergrenze untereinander überein, so daß damit tatsächlich eine Linienbreite der Mo$K\alpha$-Linie und damit der Röntgenemissionslinien überhaupt festgestellt ist. Ferner sieht man aber auch, daß diese von der klassisch geforderten Linienbreite von 0,05 X-E. um 50 bis 100 % abweicht.

Immerhin könnte man einwenden, daß trotz der genannten Theorien die Kenntnis des Interferenzvorganges an Kristallgittern nicht ausreicht, um mit absoluter Sicherheit die auftretenden Breiten der Reflexionen übersehen zu können, daß die Ausmessung von Breiten einer Linie auf der photographischen Platte eine sehr heikle Angelegenheit ist, und daß endlich zur Beurteilung der ganzen Erscheinung die Kenntnis mehrerer Linien unbedingt erforderlich wäre.

Diese Gründe veranlaßten uns, eine Methode zu suchen, die unter Ausschaltung dieser Fehlerquellen erlaubt, genauer verschiedene Wellenlängen zu vermessen. Wir fanden sie in folgender Versuchsanordnung (Fig. 3):

Das vom Rohr ausgehende divergente Röntgenlicht fällt auf den Kristall A, der auf den Glanzwinkel ϑ der zu untersuchenden Strahlung eingestellt ist. Das von diesem reflektierte Licht fällt auf den Kristall B und wird von diesem noch einmal reflektiert. Dieser Strahl fällt in die Ionisationskammer und wird dort registriert. Die Kristalle A und B sind sorgfältig so eingestellt, daß die reflektierenden Netzebenen senkrecht stehen bei horizontal einfallendem Licht.

Betrachten wir zunächst die linke Stellung [1] [1]) und machen wir die Annahme, das einfallende Licht sei absolut monochromatisch. Dann hat das vom Kristall A reflektierte Licht eine bestimmte Intensitätsverteilung, als Funktion des Winkels, unter dem es reflektiert wird, gemäß der Reflexionskurve des verwendeten Kristalls. Von dieser sei zunächst

[1]) Die Anordnung mit zwei parallelen Kristallen hat zuerst Bergen Davis zu anderen Zwecken benutzt. Phys. Rev. **17**, 602, 1921.

nicht mehr vorausgesetzt, als daß sie nur in der Umgebung des Braggschen Winkels erhebliche Beträge erreicht, und die Divergenz des einfallenden Lichtes groß ist gegen diese Umgebung, Voraussetzungen, die jedenfalls erfüllt sind. Aus dieser Reflexionskurve schneidet nun der zweite Kristall, der als gleichartiger Kristall dieselbe Reflexionskurve hat, nach Maßgabe seiner Stellung einen Teil heraus, der davon abhängt, wie weit die beiden Reflexionskurven sich überschneiden. Das Maximum dieser Intensität wird erreicht, wenn die reflektierenden Flächen einander parallel sind, denn dann trifft jeder Strahl, der überhaupt reflektiert wird, beide Kristalle unter gleichem Winkel. Wird der Kristall B aus der Parallelstellung so weit herausgedreht, daß die Kurven sich gar nicht mehr merklich schneiden — der Kristall A bleibt während des ganzen Versuchs ungeändert —, so wird keine Intensität mehr reflektiert usw. Wird also die reflektierte Intensität als Funktion des Winkels des Kristalls B registriert, so erhält man eine Kurve, die aus der einfachen Reflexionskurve eines Kristalls — gleichviel, ob diese Kurve von der Mosaikstruktur oder von der dynamischen Wechselwirkung im Kristall herrührt — durch Multiplikation und Integration hervorgeht.

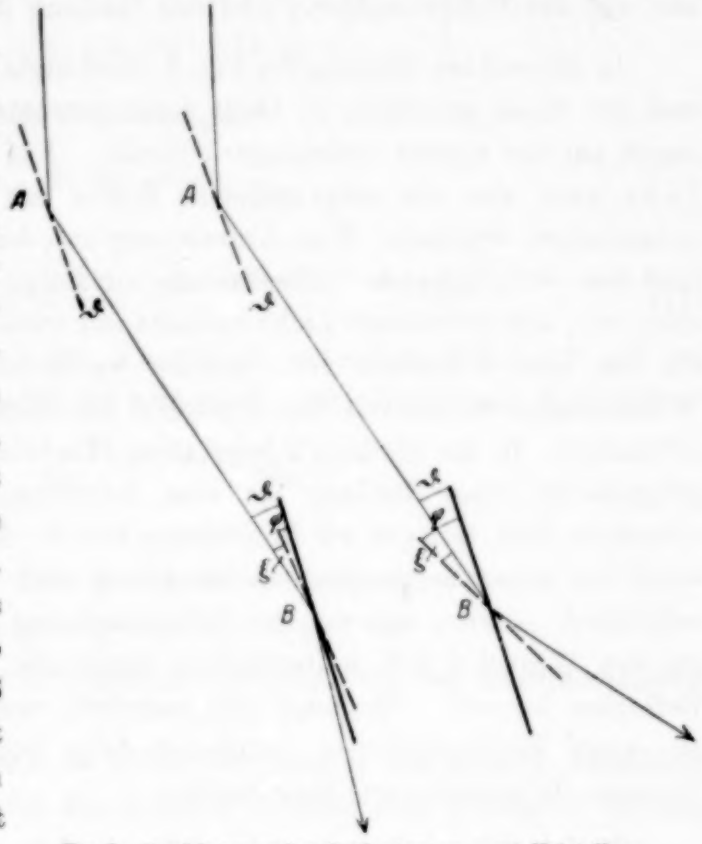


Fig. 3. Strahlengang bei Reflexion an zwei Kristallen. Die gestrichelten Geraden bei A und B stellen die reflektierenden Ebenen der zwei Kristalle dar. Parallel zur Ebene A liegt bei B die durch den starken Strich angedeutete Ebene, von der aus die Stellung des Kristalls B gemessen wird.

An diesen ganzen Verhältnissen ändert sich nun nichts, wenn an Stelle des monochromatischen Lichtes ein weniger gut monochromatisches tritt. Denn da an der Kristallfläche das Spiegelgesetz immer erfüllt ist [1]),

[1]) Für den Fall der Mosaikstruktur gilt es zwar zunächst nicht. Möge ein Kristallteilchen den Winkel δ zur Oberfläche haben, so unterscheiden sich Eintritts-

so müssen in der Parallelstellung der Kristalle immer die Schwerpunkte der Reflexionskurven sich decken, und dementsprechend hat eine bestimmte Abweichung des Kristalls B von der Parallelstellung dieselbe Bedeutung für alle Wellenlängen, d. h. die in die Ionisationskammer fallende Intensität hängt außer von der gesamten einfallenden Intensität nur von der Reflexionskurve und der Stellung des Kristalls B ab.

In der rechten Stellung der Fig. 3 (Stellung 2) des Kristalls B ist dieses und nur dieses geändert; er steht jetzt symmetrisch zur Stellung 1, bezogen auf den einmal reflektierten Strahl. Für rein monochromatisches Licht wäre also die aufgenommene Kurve mit der in Stellung 1 aufgenommenen identisch. Eine Abweichung von der Monochromasie dagegen muß eine entsprechende Verbreiterung zur Folge haben. Stellen wir uns etwa vor, das einfallende Licht enthalte nur zwei getrennte Wellenlängen, die um eine X-Einheit von einander verschieden sind. Diese beiden Wellenlängen werden von dem Kristall A mit einem Winkelunterschied $\Delta\vartheta$ reflektiert. In der Stellung 1 wird diese Winkelauflösung durch B wieder gutgemacht, diese Stellung ist eine Anordnung mit dem Auflösungsvermögen Null, bezogen auf die Stellung von B. In der Stellung 2 dagegen wird bei einer bestimmten Stellung nur eine bestimmte Wellenlänge reflektiert — wenn man von der Reflexionskurve absieht —, und man muß um den Winkel $2\Delta\vartheta$ weiterdrehen, damit die andere Wellenlänge zur Reflexion kommt. Ähnliches gilt natürlich, wenn das einfallende Licht aus einer kontinuierlichen Aufeinanderfolge von Wellenlängen mit bestimmter Intensitätsverteilung besteht.

Es ist nun zu fragen, wie sich aus den beiden gemessenen Halbwertsbreiten die gesuchte Halbwertsbreite der Spektrallinie ergibt. Wir nehmen dazu an, die Reflexionskurven seien Gaußsche Fehlerkurven von der Halbwertsbreite H_k, die symmetrisch zum Braggschen Winkel liegen. Ebenso sei die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie eine Gaußsche Fehlerkurve von der Halbwertsbreite H_λ. Die vom Kristall A von der Wellenlänge λ unter dem Winkel ϑ reflektierte Intensität ist dann gleich der Intensität, mit der λ einfällt, multipliziert mit dem

---

und Austrittswinkel in bezug auf die Oberfläche um 2δ. Da aber die Mosaikteilchen ungeordnet sind, so wird es zu diesem Teilchen ein entsprechendes geben mit dem Winkel $-\delta$, bei dem sich also Eintritts- und Austrittswinkel umgekehrt verhalten und man braucht sich nun einfach die beiden austretenden Strahlen vertauscht denken, um zu sehen, daß für den ganzen Kristall doch das Spiegelgesetz im Mittel wieder gilt.

Reflexionskoeffizienten, den der Kristall unter dem Winkel ϑ für diese Wellenlänge hat, also:

$$\left.\begin{aligned} J(\lambda, \vartheta) &= A \cdot e^{-\alpha(\lambda-\lambda_0)^2} \cdot B \cdot e^{-\beta(\vartheta-\vartheta_\lambda)^2} \\ &\left(\alpha = \frac{c}{H_\lambda^2},\right. \\ &\left.\beta = \frac{c}{H_k^2}, \quad c = -\ln\frac{1}{2}.\right) \end{aligned}\right\} \qquad (I)$$

Aus dem Braggschen Gesetz folgt:

$$\vartheta_\lambda = \arcsin\frac{\lambda}{2d},$$

also:

$$J(\lambda, \vartheta) = AB \cdot e^{-\alpha(\lambda-\lambda_0)^2-\beta\left(\vartheta-\arcsin\frac{\lambda}{2d}\right)^2}. \qquad (II)$$

Diese Intensität trifft auf den Kristall B unter dem Winkel ξ auf, die von B reflektierte Intensität ist also noch multipliziert mit dem Faktor

$$B\, e^{-\beta\left(\xi-\arcsin\frac{\lambda}{2d}\right)^2}.$$

Aus der Fig. 3 folgt:

$$\xi = \vartheta - \varphi \quad \text{für die Stellung 1,}$$
$$\xi = \varphi - \vartheta \quad \text{„ „ „ 2.}$$

φ mißt die Stellung des Kristalls B, gemessen von der Parallelstellung als $\varphi = 0$.

Die von dem Kristall B in der Stellung φ reflektierte Strahlung von der Wellenlänge λ, die den Kristall A unter dem Winkel ϑ verläßt, ist also gleich

$$J(\varphi, \vartheta, \lambda) = A.B^2.e^{-\beta\left(\mp\vartheta\pm\varphi-\arcsin\frac{\lambda}{2d}\right)^2-\alpha(\lambda-\lambda_0)^2-\beta\left(\vartheta-\arcsin\frac{\lambda}{2d}\right)^2}. \qquad (III)$$

Die Ionisationskammer registriert die gesamte von dem Kristall B in der Stellung φ reflektierte Intensität, man mißt also die Kurve

$$J(\varphi) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} A B^2 \cdot e^{-\beta\left(\mp\vartheta\pm\varphi-\arcsin\frac{\lambda}{2d}\right)^2-\alpha(\lambda-\lambda_0)^2-\beta\left(\vartheta-\arcsin\frac{\lambda}{2d}\right)^2} d\lambda\, d\vartheta. \qquad (IV)$$

Diese Integration läßt sich elementar ausführen durch das aus der Theorie der Thetafunktionen [1]) bekannte Integral

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2\pm 2ax}\, dx = e^{a^2}\sqrt{\pi}$$

[1]) Z. B. Enzyklop. d. Math. Wissensch. II. 2. Artikel 7: Abelsche und Thetafunktionen.

nach Entwicklung von $\arcsin \frac{\lambda}{2d}$ nach Potenzen von $\frac{\lambda - \lambda_0}{2d}$, wobei diese Reihe nach dem zweiten Gliede abzubrechen ist. Man erhält dann:

$$J(\varphi) = N \cdot e^{-\frac{1}{2}\varphi^2 + \varrho\varkappa\varphi + \frac{\sigma^2\varkappa^2\varphi^2 - 4\varkappa^2\varrho\sigma^2\varphi}{4(\varkappa\sigma^2 + \alpha)}},$$

worin bedeuten:

$\varkappa = 0$ oder 2β für die unteren oder oberen Vorzeichen, d. i. für Stellung 1 oder 2,

$\varrho = \arcsin \frac{\lambda_0}{2d}$,

$\sigma = \frac{1}{2d} \arcsin' \frac{\lambda_0}{2d}$.

Da für die Halbwertsbreite die linearen Glieder in der e-Potenz belanglos sind, kann man schreiben:

$$J(\varphi) = M e^{-\left(\frac{\beta}{2} - \frac{\sigma^2\varkappa^2}{4(\varkappa\sigma^2 + \alpha)}\right)\varphi^2}.$$

Setzt man in diese Gleichung k, H_k und H_λ ein, und bezeichnet man mit H_1 und H_2 die Halbwertsbreiten der (gemessenen) Kurve $J(\varphi)$, so ergibt sich

$$H_1 = H_k \cdot \sqrt{2},$$
$$H_\lambda = \sqrt{H_2^2 - H_1^2} \cdot d \cdot \cos\vartheta.$$

Damit ist die Vorschrift zum Berechnen der Halbwertsbreiten der Linien aus den gemessenen Werten gegeben, und man sieht, daß sich auch rechnerisch die Unabhängigkeit der in Stellung 1 gemessenen Breite von der Natur der Linie ergibt. Hinzuzufügen ist noch, daß die Integration der Gleichung II über $d\lambda$, die in der gleichen Weise ausgeführt wird, den photographischen Fall darstellt und die Vorschrift ergibt, die oben benutzt worden ist.

Die Versuchsanordnung hat darauf Rücksicht zu nehmen, daß es sich bei diesen Messungen um recht kleine Winkel handelt; es mußten kleinere Beträge als eine Sekunde einwandfrei ablesbar sein. Sodann mußten die Kristalle sehr genau den Achsen parallel justiert werden, weil sonst die Linien aus geometrischen Gründen verbreitert werden. Die Anordnung ist im wesentlichen aus der Fig. 4 zu ersehen. Sie besteht, von der Lichtquelle abgesehen, im wesentlichen aus drei Teilen: dem Dreifuß, der die Achse für den Kristall A trägt, dem Röntgenspektrometer mit der Achse für B und dem Ablesemikroskop für die Stellung des „Mikrometerarmes". Alle drei standen auf einer

schweren Zementplatte, wie überhaupt alles so massiv gehalten war, daß elastische Durchbiegungen zu vernachlässigen waren. Die Achse für *A* hatte keinen Teilkreis, aber eine Feinverstellung für die Drehung des Kristalls und befand sich an dem einen Ende eines etwa 20 cm langen Armes, den ein Dreifußstativ trug. Damit wurde bezweckt, die Achsen möglichst weitgehend einander nähern zu können. Die beiden ineinanderlaufenden Konusse des Spektrometers waren fest mit den Ablesemikroskopen verbunden, die über demselben Teilkreis, Teilung in 5′, $^1/_2{}'$ direkt durch Mikrometer ablesbar, spielten. Der äußere Konus trug an einem Arm die Ionisationskammer, im innern lief die Stahlachse für den Kristall. Der Abstand Ionisationskammer–Achse betrug etwa

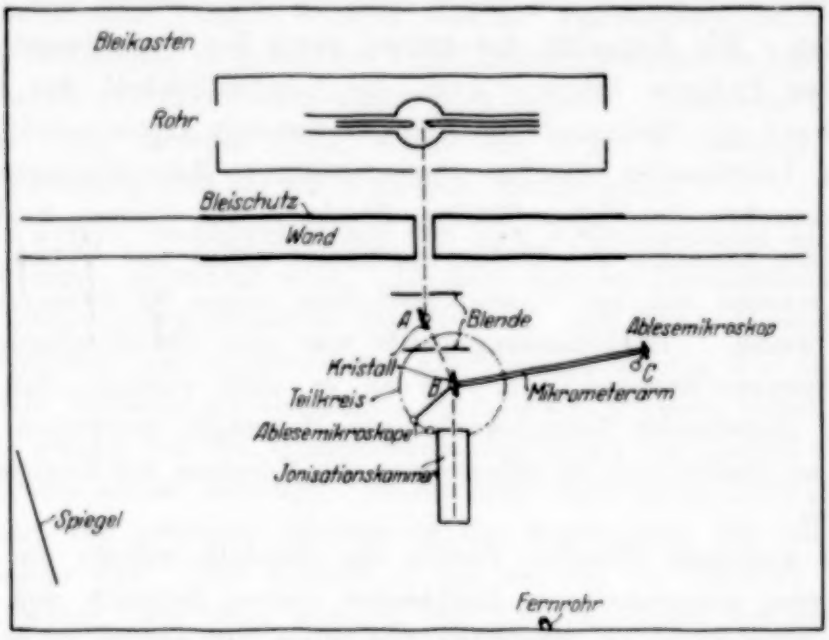


Fig. 4. Versuchsanordnung.

15 cm, die Öffnung der Kammer etwa 5 mm, gleich 2°. Nach dem Gesagten reichte nun die Ablesung am Teilkreis nicht aus, die Winkel genügend genau ablesen zu können. Ebensowenig erwies sich die Ablesung an der geeichten Spindel, die die Feinverstellung des inneren Konus bewirkte, als möglich, da bei den kleinen Winkeln — eine Sekunde ist ja bei einem Hebelarm von 10 cm nur 0,0005 mm — schon gar nicht mehr eine direkte Bewegungsübertragung stattfindet. Es ließ sich die Ablesung aber auf folgende einfache Weise vornehmen: An die Achse wurde ein im übrigen frei schwebender Hebel von etwa 60 cm Länge angebracht, an dessen freies Ende ein normales, in 0,01 mm geteiltes Objektmikrometer befestigt wurde. Die Stellung dieses Mikrometers

wurde durch ein feststehendes Mikroskop mit Okularmikrometer abgelesen, und da in dieser Entfernung 1 mm nur 6 Minuten sind, sich mikroskopisch aber tausendstel mm einwandfrei unterscheiden lassen, so leistete diese Anordnung ohne weiteres die gewünschte Genauigkeit. Allerdings immer nur für einen Bereich von etwa 6′, was aber ausreichte.

Hinzuzufügen ist noch, daß das Elektrometer, ein Lutz-Edelmannsches Fadenelektrometer von Muselius, von einem gußeisernen Arm so gehalten war, daß es zentrisch über der Achse stand und sein Faden durch eine hochisolierte, elektrostatisch geschützte Leitung mit der Nadel in der Kammer verbunden war. Die Schneiden des Elektrometers waren mit + und — 100 Volt, die innere Belegung der Kammer mit 100 Volt aufgeladen. Die Kapazität des ganzen durch den Ionisationsstrom aufzuladenden Systems betrug 7,5 cm, die Empfindlichkeit des Elektrometers 5 mV pro Skalenteil; die Kammer war mit Argon gefüllt.

Als Lichtquellen dienten abgeschmolzene Materialuntersuchungs-Elektronenrohre der Firmen Müller, Hamburg, und Phönix, Rudolstadt, die um der Konstanz des Elektronenstromes willen mit Akkumulatoren geheizt wurden und des Strahlungsschutzes wegen im Nebenraum aufgestellt waren. Hochspannungsquelle war eine Stabilivoltanlage der Firma Siemens-Reiniger-Veifa. Wenn es auch vorkam, daß wegen plötzlich eintretender Netzschwankungen Messungen gestrichen werden mußten, so reichte doch im allgemeinen die Konstanz des Röntgenlichtes völlig aus.

Als wirksame Blenden dienten die Kristalle selbst; die in den Strahlengang eingeschalteten Bleiblenden hatten lediglich den Zweck, unnötige Streustrahlung abzuhalten, und waren alle größer als das wirksame Strahlenbündel.

Justierung. Die Justierung bezweckte, erstens die Kristallflächen genau parallel und den Strahl dazu senkrecht, in der praktischen Ausführung also den Strahl horizontal und die Flächen vertikal zu stellen, und zweitens den Kristall A in den Primärstrahl, und zwar in die Stellung optimaler Reflexion der zu untersuchenden Wellenlänge zu bringen und dieses einmal reflektierte Licht von dem Kristall B noch einmal reflektieren zu lassen.

An der Eintrittsstelle des Röntgenlichtes in den Untersuchungsraum und an der gegenüberliegenden Wand waren Höhenmarken angebracht, und das Rohr wurde so lange verstellt, bis der Strahl in gleicher Höhe in den Raum eintrat und auf die gegenüberliegende Wand auffiel. Dann

war der Strahl horizontal. Nun wurde die Achse A in den Strahl gebracht und nach provisorischer Justierung des Kristalls auf ihr die gewünschte Interferenz am Leuchtschirm aufgesucht, dieser reflektierte Strahl wurde durch die Spektrometerachse und ein 2 bis 3 m entfernt aufgestelltes, genau horizontal einjustiertes Fernrohr mit Gaußschem Okular aufgefädelt. Sodann wurde der Kristall von dem Goniometerkopf wieder heruntergenommen und durch eine planparallele versilberte Glasplatte ersetzt. Ferner wurde neben die Apparatur ein Spiegel genau senkrecht aufgestellt, so daß dessen optische Achse mit der des Fernrohres ungefähr einen rechten Winkel einschloß, dessen Scheitel in A lag. Durch Drehen der Fußschrauben bzw. Neigen der Glasplatte auf dem Goniometerkopf konnte dann erreicht werden, daß die Fadenkreuze im Okular in den vier Stellungen, in denen das vom Fernrohr ausgehende Licht wieder in sich selbst zurückgeworfen wurde, sich deckten. Dann war die Achse vertikal. Auf dieselbe Weise wurde die Achse B vertikal gestellt. Diese Einstellung war bis auf etwa eine Minute genau.

Die weitere Justierung hängt von dem Kristallmaterial ab, das zu den Messungen gebraucht wird. In dem hier zu beschreibenden Fall wurden zwei Diamantoktaeder von etwa 10 und 70 mg Gewicht[1]) mit ganz vorzüglich eben ausgebildeten Flächen benutzt, die sich durch vorhergehende Versuche als ausgezeichnete Kristalle erwiesen hatten. Diese Kristalle wurden auf den Goniometerköpfen zweizählig justiert und diese dann auf den Achsen befestigt. Durch diese Umstellung kam allerdings ein Fehler von mehreren Minuten in die Einstellung, der aber gerade noch tragbar war. Der Kristall A, als welcher der kleinere Diamant benutzt wurde, war ohne weiteres auf die gewünschte Interferenz am Leuchtschirm einzustellen. Für die Einstellung von B wurde benutzt, daß das Justierfernrohr die Stellung einer Ebene senkrecht zum Strahl definierte. Da die Diamantfläche zu klein war, um ein Bild zu erzeugen, wurde beim Justieren am Goniometer ein Galvanometerspiegel unter dem Kristall befestigt und dessen Winkel zur Diamantfläche bestimmt. Dieser wurde dann am Fernrohr eingestellt und mit Hilfe des Teilkreises der Diamant in die Reflexionsstellung gebracht. Man hatte dann die Interferenz nur noch innerhalb der Grenzen zu suchen, die durch die Genauigkeit, mit der der Strahl durch das Fernrohr aufzufädeln war, gegeben ist. Die Kammer wurde einfach am Teilkreis eingestellt, ihre

[1]) Für die Überlassung des einen Diamanten sind wir Herrn Geheimrat Prof. Goldschmidt in Heidelberg zu größtem Dank verpflichtet

Ausgangsstellung ist dadurch gegeben, daß in ihr der von A kommende Strahl zentrisch durch sie hindurchgeht.

Messung. Die Messung wurde so vorgenommen, daß die Intensität der von B ausgehenden Strahlungen in einem genügend großen Bereich in Abständen von $^1/_2$ bis 10 Sekunden gemessen wurde. Nach dem Gesagten ließen sich die kleinen Winkel nicht mit voller Sicherheit einstellen, weshalb die Abstände etwas schwanken, was aber höchstens ein Schönheitsfehler ist. Maß der Intensität ist das Reziproke der Zeit, in der der Faden eine bestimmte Anzahl Skalenteile durchläuft, vermindert um das Reziproke derjenigen Zeit, die der Faden außerhalb der Interferenz zum Durchlaufen derselben Skalenteile braucht. Diese Ionisierung, die von diffus gestreuter Röntgenstrahlung und durchdringender Strahlung herrührt, wurde gemessen, wenn der Kristall so weit aus der Interferenz

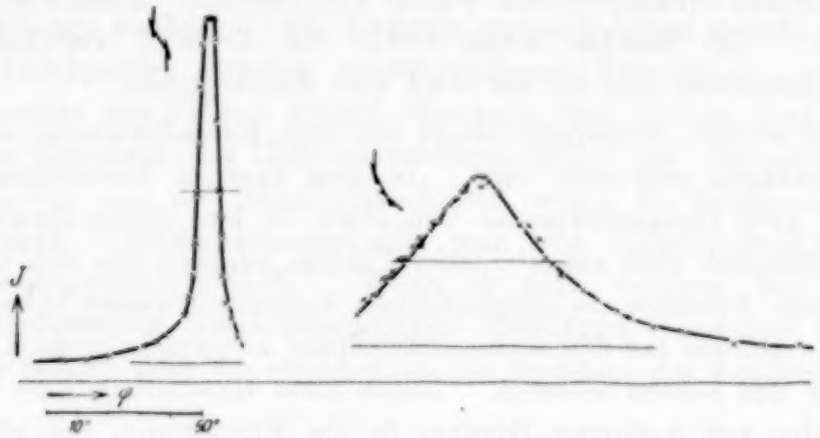


Fig. 5. An Diamant mit Mo K-Strahlung in Stellung 1 und 2 aufgenommene Kurven.

herausgedreht war, daß die Geschwindigkeit des Fadens konstant wurde; das war einige Minuten vom Maximum entfernt. Die Kammer brauchte wegen der Größe ihrer Öffnung während eines Versuchs nicht verstellt zu werden.

Die Auswertung wurde graphisch vorgenommen, indem die abgelesenen Winkel als Abszissen und die Reziproken der gemessenen Zeiten als Ordinaten aufgetragen wurden. In der Höhe des Reziproken der außerhalb der Intensität gemessenen Zeit wurde eine Gerade parallel zur Abszisse gezogen. Dann stellten die Ordinaten, von dieser „Nullinie“ aus gemessen, direkt die Intensitäten dar; die Halbwertsbreiten konnten direkt abgelesen werden. Aus ihnen wurden die Halbwertsbreiten der Emissionslinien in der oben angegebenen Weise berechnet. Die Fig. 5 zeigt zwei der auf diese Weise erhaltenen Kurven; die erste ist in Stellung 1 aufgenommen, die zweite in Stellung 2. Der Maßstab für die Abszisse ist in beiden Fällen der gleiche; die Ordinate ist bei

der zweiten Kurve in doppeltem Maße aufgetragen, denn die Intensitäten sind in dieser Stellung sehr viel geringer, da sie auf einen größeren Winkelbereich verteilt werden. Gemessen wurden auf diese Weise zunächst die Linien Mo $K\alpha_1$, Mo $K\alpha_2$, Rh $K\alpha_1$. Als Fehlergrenze kann 20 Proz. angegeben werden. Gemessen wurde an den Ebenen (111). Obwohl diese Flächen an den Kristallen ausgebildet waren, fand doch wegen der Kleinheit der Flächen und der Durchlässigkeit des Diamanten die Interferenz hauptsächlich an inneren Netzebenen statt[1]).

Ergebnisse. Zu den in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnissen ist nur zu bemerken, daß die unter Ziffer 1, 2 und 4 angegebenen Daten Mittelwerte aus mehreren wenig voneinander abweichenden Werten sind. Da die Winkel in Sekunden und nicht in Bogenmaß angegeben sind, muß der Faktor $d \cos \vartheta$ noch mit dem Umrechnungsfaktor multipliziert werden.

	Strahlung	Strom kV	Strom mA	Stellung	H_1	H_2	$\sqrt{H_2^2 - H_1^2}$	$\frac{d \cdot \cos \vartheta}{206\,265}$	Linienbreite H_λ X-E.	Linienbreite H_λ Volt
1	Mo $K\alpha$	49	9,4	1	3,2					
2	Mo $K\alpha_1$	49	9,4	2		21	20,8	0,009 8	0,204	5,0
3	Mo $K\alpha_2$	49	9,4	2		20,5	20,3	0,009 8	0,199	4,85
4	Rh $K\alpha$	45	8	1	4,8					
5	Rh $K\alpha_1$	45	8	2		18	17,7	0,009 85	0,175	5,8

Aus der Tabelle ersieht man zunächst den großen Unterschied der in den beiden Stellungen gemessenen Breiten, der das Vorhandensein einer spektralen Linienbreite völlig sicherstellt. Ferner sind die hier erhaltenen H_λ-Werte etwa doppelt so groß wie die früher photographisch gemessenen, eine Abweichung, die von der Unsicherheit, mit der Halbwertsintensitäten auf der Platte nur abgeschätzt werden konnten, herrührt.

Die Unterschiede in den H_1-Werten liegen zweifellos innerhalb der Meßfehler und sind wohl bedingt durch den Fehler, der durch das Aufsetzen der Goniometerköpfe auf die Achsen in der Justierung entsteht. Dieser Fehler geht additiv in die gemessenen Werte ein und macht sich deshalb besonders bei den kleinen Werten bemerkbar, macht also für das Resultat sehr viel weniger aus. Ebensowenig reell ist der Unterschied zwischen $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$. Dagegen liegt der in Volt gemessene Unterschied der Molybdän- und der Rhodiumlinie wohl außerhalb der Fehlergrenze.

[1]) Herrn Prof. S. N. Bose aus Dacca, der uns bei diesen Messungen geholfen hat, möchten wir hier unseren Dank aussprechen.

Diese Linienbreiten sind etwa viermal so groß wie die aus der klassischen Strahlungsdämpfung berechneten; es besteht also wohl keine Aussicht, sie auf rein klassischer Grundlage verstehen zu können. Man wird sie vermutlich als Auswirkung von bisher noch nicht in Betracht gezogenen Störungen der innersten Atomzustände deuten müssen, diesen Termen also Breiten zuschreiben, die die korrespondenzmäßig zu erwartenden übertreffen. Genaueres wird sich darüber erst sagen lassen, wenn eine größere Anzahl von Linien untersucht ist.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie dem Direktor des Kaiser Wilhelm-Instituts für Physik, Herrn Prof. v. Laue, sind wir für die Überlassung von Apparaten und für die erhaltene materielle Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

Auch den Direktoren der Kaiser Wilhelm-Institute für Faserstoffchemie und Silikatforschung, Herrn Prof. R. O. Herzog und Herrn Prof. W. Eitel möchten wir unseren besten Dank aussprechen.

(Aus den Kaiser-Wilhelm-Instituten für Faserstoffchemie und für Silikatforschung.)

Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. II.

Von **W. Ehrenberg** und **G. v. Susich** in Berlin-Dahlem.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1927.)

Nach der in dem vorangegangenen Aufsatz beschriebenen Methode wurde eine größere Zahl von Emissionslinien vermessen; die erhaltenen Zahlen sind in Tabelle 1 enthalten. Als Spektrometerkristall wurde Calcit verwendet.

Für die Weiterführung der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Versuche lag die Aufgabe vor, eine größere Anzahl von Strahlungen zu untersuchen sowie das Kristallmaterial zu variieren, um zu zeigen, daß die Ergebnisse von der Wahl der Spektrometerkristalle unabhängig sind.

Es soll zunächst die Frage diskutiert werden, bei welchen Eigenschaften der Spektrometerkristalle die optimalen Bedingungen für die Messung zu finden sind.

1. Geringer Mosaikfehler. Obwohl bei diesen Messungen die Halbwertsbreite der Reflexion gesondert gemessen und in Betracht gezogen wird, so ist doch zu bedenken, daß in das Ergebnis nur die Differenz zwischen den in den zwei Stellungen gemessenen Halbwertsbreiten eingeht, so daß bei nur geringen Unterschieden von H_1 und H_2 der Fehler im Endresultat unverhältnismäßig groß wird. Aus diesem Grunde kommen polierte und geschliffene Flächen nicht in Betracht, bei denen erfahrungsgemäß der Mosaikfehler besonders groß ist[1]).

2. Große Flächen. Es ist erwünscht, daß die zur Reflexion benutzten Netzebenen als große, optisch einwandfreie natürliche Begrenzungs- oder Spaltflächen auftreten.

a) Je größer die Flächen sind, ein desto größeres Strahlenbündel können sie aufnehmen, wodurch die Intensität der in die Ionisationskammer fallenden Strahlung erhöht wird und die Möglichkeit gegeben ist, auch schwächere Emissionslinien zu untersuchen.

---

[1]) Bei der Suche nach geeigneten Kristallen haben wir an polierten Calcitflächen H_k zu 12,5″ gefunden, während das H_k bei den später benutzten Calcitspaltflächen nur 5,6″ betrug (vgl. Bergen Davis, l. c.). Bei den vorher verwendeten Diamanten war H_k gleich 2,8″; $H_k = H_1/\sqrt{2}$.

b) Bei kleinen Kristallen findet eine Durchstrahlung statt, so daß bei weichen Strahlen ein großer Teil der Intensität durch Massenabsorption verloren geht.

c) Große und optisch gute Flächen können mit Hilfe des Gaußschen Okulars direkt auf den Achsen justiert werden, so daß der Fehler fortfällt, der durch das Umsetzen der Kristalle vom Goniometer auf die Achsen entsteht.

3. Aus dem unter 1. genannten Grunde — möglichst große Unterschiede der in Stellung 1 und 2 gemessenen Werte — ist ein möglichst

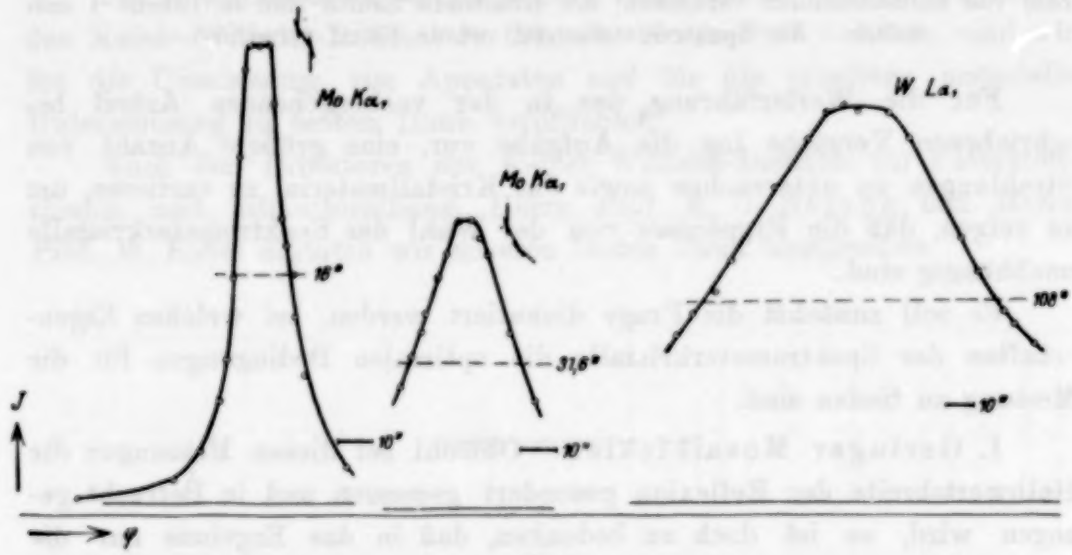


Fig. 1.

Die Fig. 1 zeigt drei mit der Ionisationskammer an Calcit gemessene Kurven, von denen die erste in Stellung 1 mit Mo $K\alpha_1$, die zweite und die dritte in Stellung 2 mit Mo $K\alpha_1$ bzw. W $L\alpha_1$ aufgenommen wurde. Die Maßstäbe der Ordinaten (Intensitäten) sind nicht identisch, die der Abszissen (Winkelstellung) sind angegeben. Die neben den Kurven stehenden Werte sind die doppelten Halbwertsbreiten.

großes Auflösungsvermögen der Kristalle erwünscht. Die Verwendung von höheren Ordnungen kommt dabei kaum in Frage, da mit fallender Intensität auch die Meßgenauigkeit sinkt.

4. Geringe Wärmeausdehnung. Temperaturschwankungen führen zur Veränderung des Netzebenenabstandes und bei nicht-kubischen Kristallen zur Änderung der Kristallparameter. Da es fast unmöglich ist, die komplizierte Apparatur während des Versuches thermokonstant zu halten, hat dies bei Kristallen mit größeren Ausdehnungskoeffizienten Änderungen der Justierung und dadurch Störungen zur Folge.

5. Beständigkeit. Die Kristalle müssen hinreichend widerstandsfähig gegen mechanische, chemische und thermische Einflüsse sein, um sich während der Versuche nicht zu verändern.

Diamant ist in bezug auf 1., 3., 4. und 5. geradezu ideal. Nicht erfüllt sind die sehr wichtigen unter 2. genannten Forderungen, da immer nur relativ kleine Kristalle zu haben sind. Diese Forderung ist dagegen bei Calcit leicht zu erfüllen. Außerdem lagen in bezug auf seinen Mosaikzustand Angaben von B. Davis vor, der an ausgesuchten Spaltflächen sehr scharfe Interferenzen erhalten hatte. Auch die Forderung 5. ist an Calcit gut erfüllt. Dagegen ist sein Auflösungsvermögen bei weitem nicht so groß wie das des Diamanten, der auch darin eine einzigartige Stellung einnimmt. Nachteilig ist die große Wärmeausdehnung des Kalkspats, insbesondere die Temperaturabhängigkeit der Flächenwinkel, was aber gegenüber den Vorzügen 1. und 2. in den Hintergrund treten muß, besonders da es bei den Messungen möglich ist, die Wärmeschwankungen zu eliminieren.

Da es nach einiger Bemühung gelang, Calcitspaltflächen zu erhalten, deren Mosaikfehler die erwünschte Grenze nicht überschritt, wurden die vorliegenden Messungen an diesen Spaltflächen ausgeführt.

Justierung. Die verwendeten Calcite waren ziemlich unregelmäßige Bruchstücke von etwa 20 g Gewicht, an denen eine Spaltfläche von der Größe $1{,}5 \times 2$ bzw. $2{,}5 \times 2$ cm hervorragend gut ausgebildet war. Der Versuch, durch weiteres Spalten regelmäßig geformte Stücke mit planparallelen Flächen zu erhalten, wurde wegen der damit verbundenen Gefährdung der vorhandenen Flächen nicht ausgeführt. Deshalb mußte die Justierung der Achsen auch hier mit der Planglasplatte erfolgen. Dagegen konnte die Einstellung der Flächen parallel zu den Achsen direkt mit dem Gaußschen Okular vollzogen und von der Anjustierung eines besonderen Spiegels an B zur Einstellung des Winkels abgesehen werden. Im übrigen war die Justierung die gleiche wie bei den Diamanten.

Messung. Die Messung und Auswertung erfolgte im wesentlichen nach der in der vorhergehenden Arbeit beschriebenen Methode. Die Unterschiede der in Stellung 1. und 2. erhaltenen Werte waren bei gleicher Strahlung erheblich kleiner als bei den Diamantmessungen, wegen des größeren Mosaikfehlers und des geringeren Auflösungsvermögens des Kalkspats. Trotzdem war die Meßgenauigkeit hier wegen der besseren Justierung etwas größer.

Die Wärmeabhängigkeit des Kalkspats machte sich bei den Messungen in der zu erwartenden Weise bemerkbar. Die Lage der Maxima der Kurven in Stellung 2. war abhängig von der Temperatur und verschob sich pro Grad Erwärmung der Versuchstemperatur um 4″ nach der Seite

der geringeren Ablenkung. Dem entsprach, daß bei steigender Temperatur und Durchlaufen der Winkelstellungen von der Seite der größeren Ablenkungen her die Halbwertsbreiten der Kurven merklich größer waren als bei Durchlaufen der Punkte im entgegengesetzten Sinne, und entsprechend kleiner bei fallender Temperatur. Blieb dagegen die Temperatur während des Versuches konstant, so waren nicht nur die erhaltenen Halbwertsbreiten paarweise einander gleich, sondern auch unabhängig von der Temperatur, bei welcher gemessen wurde. Denselben Halbwert erhielt man als Mittelwert von hintereinander und in entgegengesetztem Sinne ausgeführten Messungen auch immer dann, wenn der Gradient der Versuchstemperatur annähernd konstant blieb (Fig. 2). Es wurde deshalb bei den Versuchen darauf geachtet, daß die Temperatur während der Messungen möglichst konstant blieb und innerhalb der Schwankungen einen möglichst linearen Verlauf nahm. Zur Berechnung diente der Mittelwert aus zwei hintereinander aufgenommenen Kurven. Für diese starke Temperaturabhängigkeit ist weniger die Änderung des Netzebenenabstandes als die Änderung der Flächenwinkel verantwortlich zu machen. Ihre Größe hängt von der Art der Aufkittung der Kristalle auf die Träger ab, die wegen der Form der Kristalle in thermischer Hinsicht irrational war. Daher war ein entsprechender, wenn auch sehr viel kleinerer Einfluß der Wärme auch bei den in Stellung 1. aufgenommenen Kurven bemerkbar.

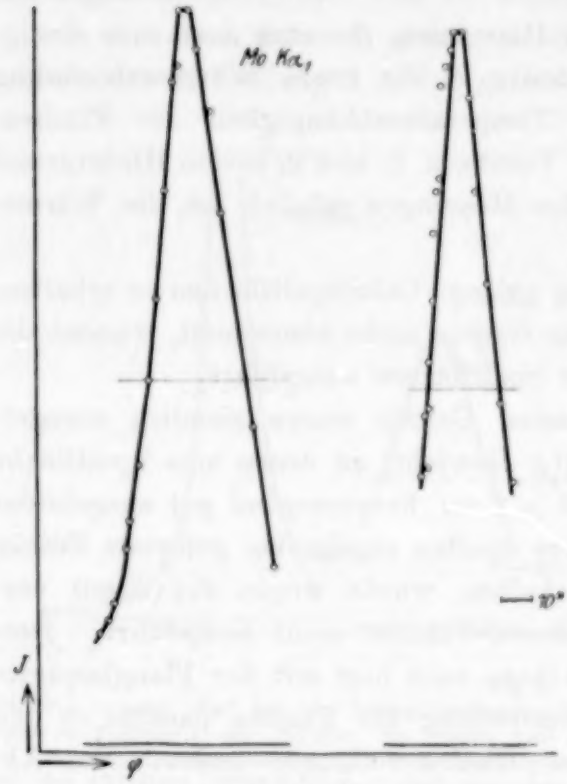


Fig. 2.

Die Fig. 2 zeigt zwei hintereinander und in entgegengesetztem Drehungssinn zur Untersuchung des Temperatureinflusses aufgenommene Kurven. Der Mittelwert beträgt 31,5″, während bei konstanter Temperatur aufgenommene paarweise einander gleiche Kurven einen doppelten Halbwert von 31,6″ haben.

Bei der Auswahl der Strahlungen lag uns zunächst daran, die mit Diamant ausgeführten Messungen mit Calcit zu wiederholen. Es wäre ferner erwünscht, die Linienbreiten einer Anzahl voneinander möglichst entfernter vollständiger Röntgenspektren zu kennen. Durch die zur Ver-

fügung stehende Apparatur waren indessen für die in Betracht kommenden Wellenlängen ziemlich enge Grenzen gesetzt. Die Messung von Wolfram K war durch die zu hohe Anregungsspannung ausgeschlossen und andererseits durfte die Durchdringungsfähigkeit nicht unter ein gewisses Maß hinuntergehen, so daß eine M-Serie überhaupt nicht und von den L-Serien nur die des Wolframs gemessen werden konnte. Ferner war zu untersuchen, ob die Linienbreiten von den Anregungsbedingungen, Stromstärke (Stromdichte) und Spannung abhängig sind[1]). Auch für die Variation dieser Bedingungen waren Grenzen einerseits durch die Belastbarkeit der Rohre (etwa 50 kV und 20 mA) gegeben, andererseits durfte man unter ein gewisses Maß von Strahlungsintensität (etwa 1 mA bzw. 20 kV) nicht hinuntergehen. Gemessen wurden die Linien:

Kupfer . . .	$K\alpha_1$ und $K\beta_1$
Molybdän . .	$K\alpha_1$, $K\beta_1$ und $K\beta_3$
Rhodium . .	$K\alpha_1$, $K\beta_1$ und $K\beta_3$
Silber . . .	$K\alpha_1$[2])
Wolfram . .	$L\alpha_1$, $L\beta_1$ und $L\gamma_1$.

Bei der L-Serie des Wolframs erschwerte der Linienreichtum, die relativ schwache Helligkeit der Linien und die starke Bremsstrahlung die Einstellung am Leuchtschirm. Durch Vergleich der am Leuchtschirm sichtbaren Interferenzen mit einer kurz belichteten und mit sehr breitem Spalt angefertigten Spektralaufnahme sowie durch Beobachtung des Leuchtschirms mit einer starken Lupe konnte sie aber trotzdem einwandfrei vorgenommen werden.

Obwohl bei sämtlichen untersuchten Linien die Stromstärke sowie die Spannung variiert wurde, konnte nur bei Wo $L\beta_1$ und $L\gamma_1$ eine Abhängigkeit der Linienbreite, und zwar nur von der Stromstärke, beobachtet werden.

Der Dublettcharakter der Linien Mo und Rh $K\beta_1$, der schon von Duane und Patterson und de Broglie entdeckt war, trat natürlich bei den aufgenommenen Kurven sehr deutlich hervor[3]). Obwohl die

---

[1]) Die Anregung hierzu verdanken wir Herrn Dr. Szilárd, Berlin.

[2]) Für die Messung der Silberlinie stand ein besonderes Rohr nicht zur Verfügung; sie wurde ausgeführt, weil Silber als Beimischung an einer der Rhodiumantikathoden vorlag.

[3]) Duane und Patterson (Phys. Rev. **2**, 19, 543, 1922) haben zuerst das Auftreten der Mo $K\beta_3$-Linie beobachtet. Sie geben einen Abstand von 0,9 X-E. an. Allison und Armstrong (Phys. Rev. **2**, 25, 701, 1925) gelang es in neuerer Zeit, die $K\beta_3$- von der $K\beta_1$-Linie des Molybdäns an Calcit zu trennen. Das Intensitätsverhältnis 2 : 1 und der Abstand 0,566 X-E. stimmen gut mit dem von uns beobachteten Werte überein. De Broglie (C. R. **170**, 1246, 1920) hat zuerst die Rh $K\beta_3$-Linie beobachtet und ihre Entfernung mit 0,6 X-E. angegeben.

beiden Linien getrennt waren, so lagen sie doch so nah aneinander, daß sie sich teilweise überdeckten (vgl. Fig. 3). Wir fanden den Abstand der zwei Maxima zu 0,50 und 0,60 X-E., die härtere Linie (β_3) hatte ungefähr 60 Proz. der Intensität von β_1. Bei der Zerlegung der gemessenen Kurve in ihre Komponenten wurde vorausgesetzt, daß im Sattelpunkt die Intensitäten beider Kurven einander gleich sind und daß an der äußeren Seite der intensiveren Kurve der Einfluß der schwächeren gering ist. Zur weiteren Konstruktion gab die annähernd einzuhaltende Symmetrie der Kurven einen Anhaltspunkt[1]). Natürlich war mit dieser Zerlegung ein erheblicher Verlust an Genauigkeit verbunden.

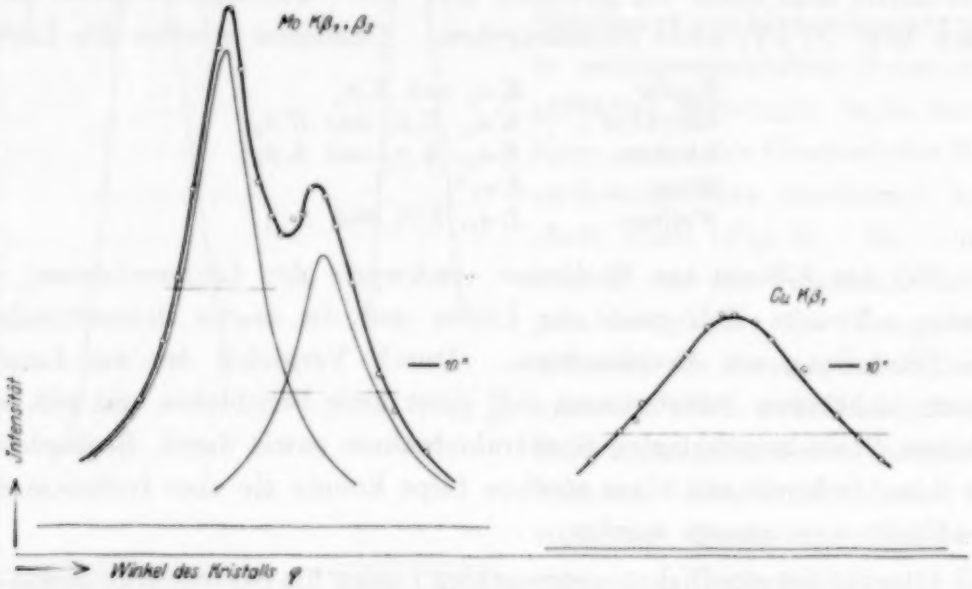


Fig. 3. Der Dublettcharakter der Mo $K\beta_1$ ist deutlich zu erkennen, während bei der entsprechenden Kupfer-Linie keine Spur davon zu bemerken ist.

Die Messungen wurden wie die vorhergehenden mit abgeschmolzenen Materialuntersuchungsrohren der Firmen Müller-Hamburg und Phönix-Rudolstadt ausgeführt.

Die Ergebnisse sind in der nebenstehenden Tabelle zusammengestellt.

Die in der Tabelle aufgeführten Werte sind sämtlich Mittelwerte aus einer größeren Anzahl von untereinander wenig verschiedenen

[1]) Nicht mehr als einen Anhaltspunkt; denn die Symmetrie der Kurven wird schon durch kleine Schwankungen der vom Rohr ausgesandten Strahlungsintensität und durch die thermisch bedingte Verschiebung des Maximums sehr leicht beeinflußt. Aus groben oder reproduzierbaren Abweichungen von der Symmetrie hätte man auf Überlagerung mehrerer schmälerer Linien geschlossen. Sie wurde aber außer bei den genannten nie beobachtet. Auch bei der Cu $K\beta_1$-Linie haben wir keine Spur einer realen Asymmetrie bemerkt (vgl. Fig. 3).

Messungen. Nicht in der Tabelle aufgeführt ist der Faktor $d \cos \vartheta / 206265$, da er für die in Frage kommenden Winkel seinen Wert nur wenig ändert. Er beträgt bei den kleinsten Ablenkungswinkeln 0,0147, bei den größten 0,0143 X-E. pro Sekunde. Die Genauigkeit kann im allgemeinen zu $\pm$ 5 Proz. angegeben werden, sofern in der Tabelle nichts anderes vermerkt ist.

Tabelle.

Bezeichnung	Strahlung λ in X-E.	H_1	H_2	$\sqrt{H_2^2 - H_1^2}$	Linienbreite H_λ			Bemerkungen
		in Sekunden			X-E.	Volt	sec. 10^{-16}	
Cu $K\alpha_1$.	1537	6,3	25,3	24,5	0,35	1,8	3,6	
Cu $K\beta_1$.	1389	6,3	41,1	40,5	0,58	3,7	1,8	
Mo $K\alpha_1$.	708	8,1	15,3	13,0	0,19	4,8	1,4	
Mo $K\beta_1$.	631	8	16,5	14,4	0,21	6,4	1,0	$\pm$ 15 Proz.
Mo $K\beta_3$.	631	8	19	17,3	0,25	7,8	0,8	$\pm$ 30 „
Rh $K\alpha_1$.	612	9,3	15,9	12,9	0,19	6,3	1,0	
Rh $K\beta_1$.	544	9,3	19,3	17,0	0,25	10,4	0,6	$\pm$ 15 „
Rh $K\beta_3$.	544	9,3	22,3	20,5	0,30	12,4	0,5	$\pm$ 30 „
Ag $K\alpha_1$.	558	9,3	18,5	16,0	0,24	9,4	0,7	
W $L\alpha_1$.	1473	8,5	55	54,5	0,78	4,4	1,5	
W $L\beta_1$.	1279	8,5	51	50,3	0,73	5,5	1,2	bei 16 mA
W $L\beta_1$.	1279	8,5	50	49,3	0,71	5,3	1,2	„ 8 „
W $L\beta_1$.	1279	8,5	49	48,3	0,69	5,2	1,2	„ 4 „
W $L\gamma_1$.	1096	8,5	46,5	45,8	0,67	6,9	0,94	„ 12 „
W $L\gamma_1$.	1096	8,5	44,5	43,7	0,64	6,5	1,0	„ 8 „
W $L\gamma_1$.	1096	8,5	37,5	36,4	0,53	5,4	1,2	„ 4 „

Man kann die Linienbreite entweder als Unschärfe der Linien direkt oder als Unschärfe der Terme interpretieren. Die Unschärfe kann in Volt oder in X-E. gemessen werden. Aus der Tabelle ist zu ersehen:

1. Die Beträge sind sämtlich erheblich größer als der aus der klassischen Strahlungsdämpfung berechnete Wert.

2. Es ist auch nicht eine eindeutige Wellenlängenabhängigkeit von $\Delta\lambda$ vorhanden, so daß eine Interpretation dieser Breiten durch die klassischen Gründe einer Linienverbreiterung (wie Dopplereffekt und Stoßdämpfung) nicht möglich ist. Auch machen die klassisch berechneten Werte nur den hundertsten bis tausendsten Teil der gemessenen Breiten aus.

Man wird also den Termen eine gewisse Unschärfe zusprechen müssen. In der drittletzten Spalte der Tabelle sind demgemäß die Linienbreiten in Volt angegeben, nach der Gleichung

$$\Delta V = \frac{\Delta\lambda \; 12260}{\lambda^2},$$

wobei die Wellenlänge in Å.-E. gemessen ist. Wenn man auch die den einzelnen Termen zukommende Unschärfe nicht bestimmen kann, da kein

vollständiges Röntgenspektrum bisher vermessen wurde, so kann man aus der Tabelle doch ersehen, daß die Unschärfe der Terme um so größer wird, je weiter man nach außen kommt[1]). Andererseits wächst bei den gemessenen Linien die Unschärfe der Terme mit der Ordnungszahl der Elemente (Fig. 4). Erweitert man aber diese Regeln über den Bereich der gemessenen Linien hinaus, was in Anbetracht der sonst bei den Röntgenspektren vorhandenen einfachen Verhältnisse zulässig erscheinen könnte, so führt das offenbar zu einem Widerspruch zwischen den an Wolfram und den an Rhodium gemessenen Breiten. Also ist auch eine monotone Gesetzmäßigkeit für die Termbreite nicht vorhanden. In der vorletzten Spalte ist die nach Lorentz berechnete Lebensdauer der angeregten Zustände angegeben[2]).

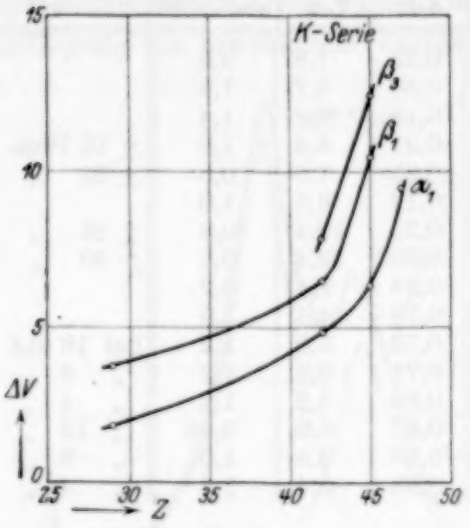


Fig. 4.
Abhängigkeit der Linienbreiten (in Volt) von der Ordnungszahl.

Man gewinnt den Eindruck, daß die Linienbreite der Röntgenstrahlen eine komplexe Erscheinung ist, zu deren Interpretation das vorliegende Material nicht ausreicht. Dieser Eindruck wird verstärkt durch die bei W $L\beta_1$ und γ_1 beobachtete Abhängigkeit der Linienbreiten von der Stromdichte. Vielleicht ist dies Ansteigen der Linienbreite mit der Stromdichte als ein ungeordneter Starkeffekt, hervorgerufen durch die in die Antikathode eindringenden Kathodenstrahlen, zu deuten. Entsprechend könnte man möglicherweise die von

[1]) Stenström (Experimentelle Untersuchungen der Röntgenspektra, Dissertation Lund, 1919) und Siegbahn (Bericht über die letzte Entwicklung der Röntgenspektroskopie, Jahrb. d. Rad. und Elektr. **18**, 273, 1922) machen die Angabe, daß in der Richtung der leichteren Elemente die Linien auf der photographischen Platte breiter werden, und zwar in der *M*-Reihe am stärksten, in der *K*-Reihe am wenigsten. Das Maß ist dabei — als bei Spektroskopie an einem Kristall — $\Delta\vartheta$, also $\frac{\Delta\lambda}{2d\cos\vartheta}$. Da bei den weichen Linien $\cos\vartheta$ erheblich verschiedene Werte annimmt, so ist die Aussage nicht ohne weiteres zu interpretieren. Immerhin ist sie wohl in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen, vgl. die in der Tabelle aufgeführten $\Delta\lambda$-Werte.

[2]) Ein Widerspruch zu den von Kirchner gemessenen Verweilseiten (Ann. d. Phys. **86**, 277, 1925) besteht nicht; Kirchner gibt als obere Grenze 4.10^{-10} sec an, während unsere Werte eine untere Grenze für die Dauer des Elementarprozesses darstellen.

der Stromstärke unabhängige Breite zum Teil als Starkeffekt durch die anregenden Elektronen interpretieren.

Vegard hat die Vermutung aufgestellt, daß die Verbreiterung auf die verschiedenen Zustände der äußeren Elektronenhülle zurückzuführen sei. Es müßte dann jede Linie in mehrere dicht beieinander liegende Linien aufgelöst werden können (wofern diese Linien nicht selber stark verbreitert sind), während unsere Kurven vollkommen kontinuierlich verlaufen. Immerhin wäre es natürlich möglich, daß die Vegardschen Linien so dicht beieinander liegen, daß auch bei unserer Anordnung eine Auflösung noch nicht erfolgt ist. Ebenso entsprechen die gemessenen Breiten durchaus den nach Vegard zu erwartenden Breiten (Phys. ZS. **21**, 6, 1922).

Eine Entscheidung über die Herkunft der Linienbreite läßt sich indessen noch nicht fällen.

Herrn Dr. H. Mark, in dessen Abteilung diese Versuche durchgeführt wurden, danken wir bestens für seine Anregungen und Förderung; ebenso sind wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie dem Elektrophysikausschuß und dem Japan-Ausschuß, die durch ihre Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben, zu bestem Dank verpflichtet.

Absolute Messung des Quantenstroms im Röntgenstrahl.

Von W. Kossel und M. Steenbeck.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. März 1927.)

Eine Anordnung, die die absolute Messung der in einem Röntgenstrahlenbündel enthaltenen Lichtquantenzahl erlaubt, wird in ihren Grundzügen beschrieben und als Beispiel eine Bestimmung des Verhältnisses von Ionisation und Energie bei Cu $K\alpha$ gegeben.

Der Gedanke, die Absolutintensität eines Röntgenstrahls dadurch festzustellen, daß die auf bekannter Strecke ausgelösten lichtelektrischen Elektronen gezählt und aus dem so bekannten Verlust an Lichtquanten mit Hilfe des Absorptionsgesetzes auf die Gesamtzahl der Lichtquanten des Strahles geschlossen wird, wurde vor einigen Jahren in einer Notiz in dieser Zeitschrift[1]) besprochen. Auf die nächstliegende Form dieses Verfahrens, den Versuch, die Elektronenzahl aus der Ionisation zu berechnen, in dem man jedem Elektron die $h\nu$-Energie zuschreibt und seine Gesamtionisation aus anderen Kenntnissen berechnet, war bereits von Holthusen[2]) hingewiesen worden. Sie wurde in der erwähnten Notiz zur Umrechnung alter Versuche von Sadler benutzt; inzwischen hat sich aber gezeigt, daß die damals benutzten Zahlenunterlagen über Gesamtionisation nicht zutreffen[3]). In einer folgenden Mitteilung wird sie erneut besprochen. Hier soll mit seinen ersten Ergebnissen ein anderes Verfahren vorgelegt werden, das von jenen Unterlagen unabhängig ist.

Der nahe liegende Gedanke, zur Zählung der auf der Längeneinheit in Luft entstehenden lichtelektrischen Elektronen eine Geigersche Spitzenkammer zu verwenden, stößt zunächst auf geometrische Schwierigkeiten. Sowohl wenn man den Strahl in die Kammer an die Spitze selbst, wie wenn man ihn an einer Öffnung in der Stirnseite der Kammer vorbeischickt, besteht die größe Unsicherheit über das Volum, aus dem Elektronen in den empfindlichen Bereich der Spitze geraten. Im ersteren Falle sendet zudem das Metall der Spitze selbst Elektronen aus, womit

---

[1]) W. Kossel, ZS. f. Phys. **19**, 333, 1923.

[2]) H. Holthusen, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgestrahlen **26**, 211, 1919.

[3]) Diese durch C. T. R. Wilsons Reichweitenbeobachtung notwendig gewordene Umrechnung wurde der Tagung des Gauvereins Niedersachsen am 4. Febr. 1926 (Braunschweig) vorgetragen; s. auch M. I. Harms, Diss. Kiel 1926; Ann. d. Phys. **82**, 87, 1927.

der Schluß auf absolute Strahlintensität ganz unmöglich wird[1]). Die Absicht, den Strahl an einer Reihe einzeln erprobter Spitzen entlang zu schicken, um so über eine Strecke zu zählen, der gegenüber die Randfehler klein werden, wurde wieder verlassen, da die Spitzen einander in einer Weise beeinflussen, die zwar sehr interessante Züge zeigt, deren Klärung hier aber vom eigentlichen Ziel abgehalten hätte.

Dies wurde erreicht, indem der Strahl durch einen gewöhnlichen Plattenkondensator geschickt wurde, dessen eine Platte, wie die (der Deutlichkeit halber nicht maßstäblich gehaltene) Figur zeigt, gleichzeitig die Stirnwand eines Geigerschen Zählers bildete. Die Öffnung bleibt ganz frei; die von der Spitze ausgehenden Kraftlinien, deren Verlauf durch den von Geiger und Bothe eingeführten Wulst mitbestimmt ist, werden so einreguliert, daß sie die parallelen Kraftlinien im Kondensator ohne Störung fortsetzen. Jede Elektronenbahn, die in einem Zylinder (Mantel in der Figur punktiert angedeutet) erzeugt wird, dessen Basis die Zähleröffnung bildet, liefert dann eine Ionengruppe, die in den Zähler wandert. Variation der Zähleröffnung dient zur Kontrolle dafür, daß diese Bedingung erfüllt ist. Die Ergiebigkeit des Zählers (angezeigter Bruchteil der Ionengruppen) wird durch Kombination mit einem zweiten bestimmt. So kann die Zahl der auf bekannter Strecke — quer durch den „empfindlichen Zylinder" — von einem Röntgenstrahl abgegebenen Lichtquanten absolut bestimmt werden.

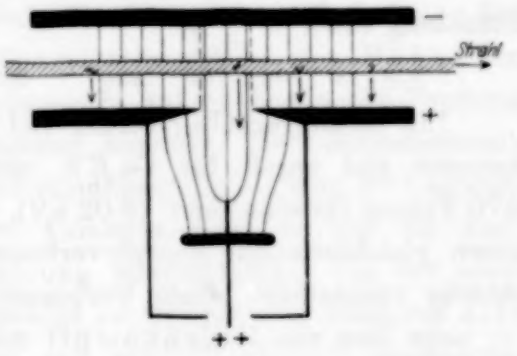


Fig. 1.

Das Verfahren steht der gewohnten Beobachtung eines Strahles in einer Ionisationskammer sehr nahe. Statt indessen die in der Kammerlänge erzeugte Elektrizitätsmenge selbst unmittelbar auf einer Platte aufzufangen, wird ein bekannter Bruchteil davon in den Zähler geführt und die Zahl der Fälle, in denen eine Ionengruppe ankommt, bestimmt. Der Kondensator wirkt dabei als Schutzring. Er erlaubt, an Stelle der komplizierten Geometrie des Zählerinnern die einfache und

[1]) Die so ausgeführten schönen Zählermessungen von A. Jönsson (ZS. f. Phys. **36**, 426, 1926; **41**, 221, 1927) sind von diesen Bedenken unabhängig, da keine Absolutmessung der Intensität, sondern nur ein Vergleich der Intensitäten nahe benachbarter Frequenzen beabsichtigt ist.

bekannte eines parallelen Feldes zum Aussieben der gezählten Bahnen zu benutzen.

Die Empfindlichkeit der Methode übertrifft natürlich weit die der thermischen Messung des Energiestroms. Man zählt praktisch etwa 100 Quanten in der Minute. Da z. B. von Cu-Strahlung sehr nahe 1 Proz. der Intensität im „empfindlichen Zylinder" absorbiert wird, hat man es mit Strahlen von 10^4 Quanten in der Minute oder 167 Quanten in der Sekunde zu tun, das ist $5 \cdot 10^{-14}$ cal/sec. Bei thermischer Energiemessung wird hingegen praktisch erst etwa der millionenfache Energiestrom, 10^{-8} cal/sec, wahrnehmbar[1]). Auf die Flächeneinheit bezogen, enthält der für die hier geschilderte Methode meßbare Energiestrom 10^4 Quanten pro Quadratzentimeter und Sekunde; in absoluten Einheiten beträgt er also für Cu-Strahlung etwa

$$1{,}3 \cdot 10^{-4}\,\text{erg cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1} \quad \text{oder} \quad 3 \cdot 10^{-12}\,\text{cal cm}^{-2}\,\text{sec}^{-1}.$$

Ein so ausgezählter Strahl lief gleichzeitig durch eine Ionisationskammer und ergab für Cu $K\alpha$, nickelgefiltert, eine Ionenmenge von 270 Paaren für eine Bahn (8,02 kV), oder, wenn man mit Kulenkampff einen gleichförmigen Energieverbrauch pro Ionenpaar längs der Bahnstrecke voraussetzt, einen Verbrauch von $\varepsilon = 29{,}7$ Volt je Ionenpaar, — nahe dem von Kulenkampff mit Hilfe thermischer Energiemessung gewonnenen Werte von $\varepsilon = 35$ Volt. Der maximale Fehler der Neubestimmung ist $\pm$ 5,5 Volt, der mittlere wahrscheinliche Fehler $\pm$ 2,8 Volt.

Der eine von uns (Steenbeck) wird über die Einzelheiten des Verfahrens und weitere Ergebnisse berichten.

Wir möchten den Herren Geiger und Bothe unseren herzlichen Dank sagen, die beide an dem in Ausbildung begriffenen Verfahren freundliches Interesse genommen und uns mehrere Male wichtige Ratschläge aus ihren Erfahrungen mit dem Spitzenzähler mitgeteilt haben.

Kiel, Physikalisches Institut, 10. März 1927.

---

[1]) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **79**, 97, 1926.

Spontane Quantenübergänge.

Von A. Landé in Tübingen.

(Eingegangen am 17. März 1927.)

Die spontanen Übergänge werden auf ein spontanes Dämpfungsfeld zurückgeführt.

§ 1. Vor kurzem hat M. Born[1]) nach der Wellenmechanik die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen stationären Quantenzuständen unter dem Einfluß eines gegebenen äußeren Feldes berechnet; u. a. wurde auch der Einfluß ungeordneten Lichtes der Strahlungsdichte ϱ_ν diskutiert, um die Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten B_{mn} der erzwungenen Absorption und Emission in die Wellenmechanik einzuordnen. Es fehlt aber ein entsprechender Ansatz für die spontane Emission. Auf Grund von Schrödingers Schwebungsinterpretation der Bohrschen Frequenzbedingung und nach Madelungs[2]) hydrodynamischer Deutung des ψ-Feldes könnte man zu der Meinung kommen, die Wellenmechanik verlange zur spontanen Emission der Kombinationsfrequenz ν^{mn} sowohl die Anwesenheit von Partikeln im Anfangszustand m wie im Endzustand n, was aber wohl der Erfahrung widerspricht. Um der spontanen Emission auch für den Fall gerecht zu werden, daß zunächst alle Partikel im Anfangszustand m sind, sah sich O. Klein[3]) gezwungen, für die Ausstrahlung nicht die in diesem Falle stationäre Madelungsche Strömung, sondern eine von ihr abweichende nicht stationäre Strömung verantwortlich zu machen. Die letztere möchten wir nun auf ihre Ursache zurückführen, auf eine Art Dämpfungsfeld, welches einem eventuellen äußeren Feld an die Seite zu stellen ist.

Der gegebene Weg zur spontanen Strahlungsdämpfung wäre in einer Übertragung der klassischen Rechnungen zu suchen, die in einer früheren Arbeit von Born und Jordan[4]) bereits zur quantentheoretischen Umdeutung vorbereitet waren. Jedoch scheinen die dortigen Entwicklungen nicht zur unmittelbaren Übersetzung in die Quantensprache brauchbar, weil das dort benutzte Dämpfungsfeld $\mathfrak{E} = -\frac{2}{3c^3}\cdot\dddot{\mathfrak{M}}$ mit dem Elektronenmoment $\mathfrak{M}$ in Phase ist $\left(\text{Arbeit } dA = -\frac{2}{3c^3}\cdot\dddot{\mathfrak{M}}\dot{\mathfrak{M}}dt\right)$ und deshalb bereits die Übergangsamplituden

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926.
[2]) E. Madelung, ebenda **40**, 322, 1926.
[3]) O. Klein, ebenda **41**, 407, 1927.
[4]) M. Born und P. Jordan, ebenda **33**, 479, 1925.

proportional der Zeit anwachsen würden, was erst die Übergangswahrscheinlichkeiten tun dürfen.

Wir möchten deshalb hier einem bei der Ableitung des Strahlungsgleichgewichts zuerst von W. Bothe[1]) beschrittenen Wege folgen und die spontanen Übergänge den erzwungenen an die Seite stellen, indem wir fragen, welches störende Feldpotential $F(x, t)$, als Gegenstück zu dem Feldpotential $F(x,t)$ eines störenden äußeren Feldes, in die Gleichung

$$\Delta\psi - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}[U(x) + F(x,t)]\cdot\psi - \frac{4\pi i\mu}{h}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0 \qquad (1)$$

einzusetzen ist, um als Resultat die spontanen Übergangswahrscheinlichkeiten zu erhalten. (In erster Näherung dürfen spontane und durch ein äußeres Feld induzierte Übergänge unabhängig voneinander betrachtet werden.) Die Antwort für den Fall, daß alle Partikel im Anfangszustand m sind, lautet folgendermaßen:

Das auf den Zustand m wirkende Dämpfungsfeld ist in $\nu_{mn}\,(n < m)$ nicht rein periodisch, sondern mit ungeordneten Phasenunterbrechungen behaftet, so daß die Fourierentwicklung des Dämpfungsfeldes je eine Umgebung $\Delta\nu_{mn}$ der Kombinationsfrequenzen ν_{mn} umfaßt. Die Stärke des Dämpfungsfeldes ist dabei gleich der Feldstärke ungeordneter Strahlung ϱ_ν, bei der jeder Strahlungsfreiheitsgrad in der Umgebung von ν_{mn} soviel Energie besitzt, als beim Emissionsprozeß emittiert wird (d. h. jeder Freiheitsgrad hat die Energie $h\nu_{mn}$).

Führt man nämlich das Potential $F(x, t)$ dieses „spontanen Dämpfungsfeldes“ in obige Wellengleichung (1) ein, so erhält man, wie in § 2 zu zeigen, aus dem Anfangszustand $\psi = c_m\psi_m$ einen Endzustand $\psi = \sum_k C_k\psi_k$ $(k = 1, 2, \ldots m)$ mit $C_k = c_m a_{mk}$, wobei a_{mk}, d. i. die Wahrscheinlichkeitsamplitude des spontanen Übergangs $m \to k$, dem Einsteinschen Verhältnis

$$(a_{mk})^2 : (b_{mk})^2 = \frac{8\pi h\nu_{mk}^3}{c^3}$$

zwischen spontanen und erzwungenen Übergangswahrscheinlichkeiten $m \to k$ genügt. Auch wenn zunächst alle Partikel im Zustand m allein sind, der Madelungsche Ladungsstrom also stationär ist, werden durch das spontane Feld, welches die Frequenzen ν_{mk} enthält, Übergänge

[1]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **41**, 345, 1927. Die vorliegende Untersuchung hat mit der von Bothe viele Berührungspunkte.

$m \to k$ $(k < m)$ erzeugt. — Man kann nun weiter fragen, welche elektrodynamische Ausstrahlung mit den spontanen Übergängen verknüpft ist. Erst zur Beantwortung dieser Frage wird es nötig sein, neben der Madelungschen Stromdichte mit O. Klein noch eine andersartige Stromdichte heranzuziehen, deren statistische Interpretation aber von derjenigen der Madelungschen Stromdichte abweichen wird. Und zwar möchten wir das Auftreten jener Kleinschen Übergangsdichten bei der spontanen Ausstrahlung als eine Folge des Dämpfungsfeldes verstehen (§ 3).

§ 2. Setzt man in die Gleichung (1) für das Potential $F(x, t)$ das negative Produkt aus Moment $\mathfrak{M}(x)$ und Feld $\mathfrak{E}(t)$ ein, so erhält man, falls das Feld aus ungeordnetem Licht der Strahlungsdichte $\varrho(\nu)$ besteht, nach Born [1]) für die Übergangswahrscheinlichkeit $m \to n$

$$B_{m\,n} \cdot \varrho(\nu_{m\,n}) = \frac{8\pi^3}{3h^3} |\mathfrak{M}_{m\,n}|^2 \cdot \varrho(\nu_{m\,n}), \tag{2}$$

wo $\mathfrak{M}_{m\,n}$ das Matrixelement des Moments $\mathfrak{M}(x)$ ist. Nimmt man nun die Strahlungsdichte ϱ^0 des „spontanen Dämpfungsfeldes" für den Zustand m so, daß auf jeden Freiheitsgrad bei $\nu = \nu_{m\,n}$ ein Quantum $h\nu_{m\,n}$ fällt, d. h.

$$\varrho^0(\nu_{m\,n}) = \frac{8\pi h \nu_{m\,n}^3}{c^3}, \quad (n < m), \tag{3}$$

so wird die dadurch erzeugte spontane Übergangswahrscheinlichkeit

$$A_{m\,n} = \frac{8\pi^3}{3h^3} |\mathfrak{M}_{m\,n}|^2 \cdot \varrho^0(\nu_{m\,n}), \tag{4}$$

und man erhält in der Tat

$$A_{m\,n} : B_{m\,n} \cdot \varrho(\nu_{m\,n}) = \varrho^0(\nu_{m\,n}) = \frac{8\pi h \nu_{m\,n}^3}{c^3}, \tag{5}$$

entsprechend der Einsteinschen Beziehung.

§ 3. Es soll jetzt noch durch Wiederholung bekannter Ergebnisse von Born (l. c.) gezeigt werden, welche Rolle die Übergangsdichten $P_{m\,n}(xt) = \psi_m(xt)\,\tilde{\psi}_m(xt)$ spielen, aus welchen sich die dem Zustand m zugeschriebene Dichte $P_m(x, t)$ nach der O. Kleinschen Formel

$$P_m = P_{m\,m} + \sum\nolimits_n P_{m\,n} + P_{n\,m}, \quad (n < m)$$

aufbaut. Ist der Anfangszustand bzw. der Endzustand charakterisiert durch

$$\psi_a = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 + \cdots \quad \text{bzw.} \quad \psi_e = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \cdots$$

---

[1]) M. Born, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1927, Formel (39). Dort steht wohl versehentlich $4\pi^3$ statt $8\pi^3$.

mit den Schrödinger-Madelungschen Dichten $\varrho_a = \psi_a \tilde{\psi}_a$ und $\varrho_e = \psi_e \tilde{\psi}_e$, so setzen sich die C_n nach Born zusammen aus den c_m durch die linearen Gleichungen

$$C_n = \sum\nolimits^m c_m b_{m\,n}, \tag{6}$$

deren Koeffizienten $b_{m\,n}$ die Übergangsamplituden, ihre Quadrate die Übergangswahrscheinlichkeiten für den Einzelübergang $m \to n$ darstellen, während die c_m^2 bzw. C_m^2 die Anzahl der Partikel im Zustand m vor und nach der störenden Einwirkung darstellen. Durch Lösung der Wellengleichung (1) erhält man nun für ein beliebiges Störungsfeld $\mathfrak{E}(t)$ nach Born die Übergangsamplituden $b_{m\,n}$ folgendermaßen ($\mathfrak{E}$ kann z. B. ein willkürlich gegebenes äußeres Feld sein oder auch unser spontanes, im Zustand m wirksames Dämpfungsfeld): Man bilde die potentielle Energie $F(x, t) = -\mathfrak{M}(x) . \mathfrak{E}(t)$ bzw. die mit $-\frac{2i\pi}{h}$ multiplizierte potentielle Energie

$$b(x, t) = \frac{2i\pi}{h} \mathfrak{M}(x) . \mathfrak{E}(t), \tag{7}$$

und mit Benutzung der ungestörten Eigenfunktionen

$$\psi_m(x, t) = \Psi_m(x) . e^{2i\pi\nu_m t} \qquad \left(\nu_m = \frac{E_m}{h}\right)$$

die Größen

$$b_{m\,n} = \frac{2i\pi}{h} \int_{\infty}^{0} \int^{T} dx . dt . b(x, t)\, \psi_m \tilde{\psi}_n$$

$$= \frac{2i\pi}{h} \int_{\infty}^{0} \int^{T} dx\, dt\, b(x, t) . P_{m\,n}(x, t) \tag{8}$$

mit der O. Kleinschen Dichte $P_{m\,n}(x,t) = \psi_m \psi_n$. Diese Dichte $P_{m\,n}$ tritt also in den Übergangsamplituden $b_{m\,n}$ auf, unabhängig von den Zahlen c_m bzw. c_n des Anfangs- und Endzustandes, z. B. auch dann, wenn zur Zeit $t = 0$ alle Partikel im Zustand m sind. Man kann die Gleichung (8) wegen (7) noch weiter zerlegen in

$$b_{m\,n} = \frac{2i\pi}{h} \int_{\infty} dx\, \mathfrak{M}(x)\, \Psi_m(x)\, \tilde{\Psi}_n(x) . \int_{0}^{T} dt\, \mathfrak{E}(t)\, e^{2i\pi(\nu_m - \nu_n)t}$$

$$= \frac{2i\pi}{h} \int_{\infty} dx\, \mathfrak{M}_x\, \varrho_{m\,n}(x) . \int_{0}^{T} dt . \mathfrak{E}(t)\, e^{2i\pi\nu_{m\,n}t}$$

$$= \frac{2i\pi}{h} M_{m\,n} . \mathfrak{e}(\nu_{n\,m}),$$

worin jetzt $M_{m\,n}$ das Matrixelement von $\mathfrak{M}(x)$ und $\mathfrak{e}(\nu_{m\,n})$ der Fourierkoeffizient bei der Darstellung von $\mathfrak{E}(t)$ während der Zeit T als Fouriersches Integral

$$\mathfrak{E}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{e}(\nu)\, e^{2i\pi\nu t}\, d\nu$$

ist. Auf diese Weise sind die von O. Klein eingeführten Dichten, welche für die Übergangsamplituden maßgebend sind, zurückgeführt auf das die Übergänge erzeugende Feld, speziell für spontane Übergänge, auf das spontane Dämpfungsfeld.

Nachtrag bei der Korrektur. Inzwischen hat P. Dirac (Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243, 1927) das Problem der spontanen und erzwungenen Strahlung in sehr viel wirksamerer Weise in Angriff genommen durch Behandlung der Lichtquantenanzahl als q-Zahl, wodurch das von uns postulierte Dämpfungsfeld (1 Quant pro Freiheitsgrad) automatisch in Erscheinung tritt.

Selektive Absorption und anomale natürliche und magnetische Drehung von Campherchinonlösungen in Toluol.

Von **Alfred Krethlow** in Basel.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1927.)

Im folgenden wird die Absorption von Campherchinonlösungen in Toluol bei sechs verschiedenen Konzentrationen im Spektralbereiche von 632 bis 440 mμ für 33 Wellenlängen mit dem König-Martensschen Spektralphotometer bestimmt und hieraus die entsprechenden Extinktionskoeffizienten des Campherchinons berechnet. Die Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes wird bis auf 8 Proz. bestätigt. Die für Campherchinon erhaltene Absorptionskurve ist zusammengesetzter Natur und besteht aus vier Einzelbanden, deren Maxima mit den Extremwerten der kleinen Anomalien der magnetischen und natürlichen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes (vgl. Pfleiderer, ZS. f. Phys. 39, 663, 1926) zusammenfällt (Voigtscher Typ), während sich die resultierende Absporptionskurve zur Hauptanomalie gemäß dem Drudeschen Typus verhält.

Es ist bekannt, daß bei anomaler natürlicher und magnetischer Rotationsdispersion stets die selektive Absorption eine Rolle spielt, sei es, daß im Gebiete dieser Anomalität eine Absorptionsbande liegt oder daß die Anomalität der Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im sichtbaren Spektralgebiete mit einem Absorptionsstreifen im Ultravioletten zusammenhängt. Das letztere bezeichnet man speziell als das Cottonsche Phänomen. Es deutet alles darauf hin, daß dieser Fall nur eintritt, wenn die Absorptionsbande im Ultravioletten scharf und ausgeprägt ist[1]). Dies scheint sowohl für die natürliche als auch die magnetische Drehung zu gelten, obgleich die magnetische Drehung in den meisten Fällen zwar ähnlich verläuft wie die natürliche, dieser aber nach bisher ausgeführten Messungen mit Ausnahme von Quarz keineswegs proportional ist[1]).

Im Falle der Koinzidenz einer Absorptionsbande mit einer Drehungsanomalie sind zwei Typen möglich:

1. Das Maximum der Absorptionsbande fällt mit dem Extremwerte der Drehung zusammen (Voigtscher Typ oder Typ I).

2. Das Maximum der Absorptionsbande ist gegenüber dem Extremwerte der Drehung verschoben. Diese Verschiebung kann gegen die kurz- oder die langwellige Seite des Spektrums konstatiert werden (Drudescher Typ oder Typ II).

---

[1]) H. Rupe und A. Krethlow, Liebigs Ann. **23**, 321, 1920. A. Krethlow, Diss. Basel 1925, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 233, 1925.

Beide Fälle wurden theoretisch begründet[1]) und werden in der Literatur als Hypothese des Halleffekts (Voigtscher Typ) und als Hypothese der Molekularströme (Drudescher Typ) bezeichnet. Experimentell wurden sie nachgewiesen an Salzen der seltenen Erden unter anderen von G. J. Elias[2]).

Daß die Absorptionsbanden in ihrer Lage zum Drehungsextremum so verschieden sind, ja sogar im Ultravioletten liegen können, während Drehungsanomalien im sichtbaren Spektralgebiet auftreten, zeigt, wie kompliziert die Zusammenhänge zwischen Absorption und Drehung sind. Wenn es glücken würde, für alle Fälle die Absorptionsstreifen, die vielfach zusammengesetzter Natur sind, so zu zerlegen, daß eine einheitliche Lage der Komponenten zu den Drehungsextremen (also Voigtscher oder Drudescher Typ) nachgewiesen werden könnte, so wäre für die theoretische Erklärung viel gewonnen. Zu berücksichtigen sind hierbei aber noch die voneinander vollständig unabhängig scheinenden Absorptionsstreifen in verschiedenen Gebieten des optischen Spektrums, woraus sich die Einwirkung eines im Ultraviolett liegenden Absorptionsstreifens eventuell ebenso erklären ließe. Bis heute liegen aber darüber noch zu wenig Beobachtungen vor, die als sichere Grundlage für eine umfassende Theorie dienen könnten.

Die vorliegende Arbeit bezweckt nun, einen weiteren Beitrag zu diesen Fragen zu geben, und ist aufzufassen als Erweiterung bzw. Ergänzung einer Dissertation von W. Pfleiderer[3]). W. Pfleiderer hat in der erwähnten Arbeit unter anderem die natürliche und magnetische Rotationsdispersion von Campherchinonlösungen in Toluol untersucht. Dabei konstatierte er anomales Verhalten sowohl der natürlichen als auch der magnetischen Drehung.

Die Absorption der Campherchinonlösungen zeigt nach einer Messung von Wedeneewa[4]) mit dem König-Martensschen Spektralphotometer eine selektive Absorptionsbande, die mit dem Drehungsextremum gemäß dem vorhin erwähnten II. Typ zusammenfällt. Auch eine photographische Aufnahme Pfleiderers bestätigte dies. Wedeneewa führte seine

---

[1]) W. Voigt, Ann. d. Phys. **69**, 297, 1899; Drude, Optik, 2. Auflage, S. 390, Leipzig 1906.

[2]) G. J. Elias, Phys. ZS. **7**, 931, 1906. Diss. Utrecht 1909, Ann. d. Phys. **35**, 298, 1911.

[3]) W. Pfleiderer, Diss. Basel 1926, ZS. f. Phys. **39**, 663, 1926. Vgl. auch R. de Mallemann, Bulletin Société française de phys., Nr. 242, S. 30 S, 1927. R. de Mallemann, Journ. de phys. et le Radium (6) **7**, 295, 1926.

[4]) N. Wedeneewa, Ann. d. Phys., **72**, 122, 1923.

Drehungs- und Absorptionsmessungen nur bei einer Konzentration und relativ wenig Wellenlängen aus. Pfleiderer maß für vier Konzentrationen die natürliche und für fünf die magnetische Drehung, bestimmte aber nur für eine einzige Konzentration die Absorption. Die Messungen beider Experimentatoren sind in guter Übereinstimmung.

Im folgenden sind nun Absorptionsmessungen für sechs verschiedene Konzentrationen von Campherchinon in Toluol gegeben, die bis auf eine mit den von Pfleiderer zu den Drehungsmessungen verwendeten übereinstimmen.

Apparatur. Zu den Absorptionsmessungen diente das bekannte König-Martenssche Spektralphotometer mit kleiner Beleuchtungseinrichtung von Schmidt & Haensch, Berlin. Betreffend Handhabung desselben sei auf die Literatur[1]) verwiesen.

Vor Beginn der Messungen wurde das Photometer neu justiert und dann mit Hilfe eines Messing- (Kupfer und Zink) und Eisenbogens die Trommelstellungen als Funktion der Wellenlängen, also die Dispersionskurve bestimmt. Die zu den späteren Messungen benutzten Wellenlängen wurden teilweise aus der Dispersionskurve durch Interpolation gewonnen. Sie sind genau auf etwa zwei Ångströmeinheiten.

Da von den beiden, am Photometer angebrachten Spalten nur der Eintrittsspalt des Lichtes meßbar verändert werden konnte (monolateral), wodurch die Reinheit des beim Okular erzeugten Spektrums bestimmt wird, und der Okularspalt (bilateral) nicht ohne die Messungen beeinträchtigende Umständlichkeiten, so wurde darauf verzichtet, immer den gleichen — in $m\mu$ oder Å.-E. auszudrückenden — Spektralbezirk auszublenden. Die Breiten beider Spalte wurden mit einem Töpferschen Meßmikroskop bis auf 0,001 mm genau gemessen. Der Eintrittsspalt des Lichtes wurde auf eine Breite von 0,250 mm und der Okularspalt auf eine solche von 0,140 mm eingestellt. Mit diesen, zu allen Messungen verwendeten Spaltbreiten wurde auch die Dispersionskurve aufgenommen. Durch die feste Breite des Okularspaltes von 0,140 mm ergeben sich für die einzelnen Spektralgebiete folgende Wellenlängenausschnitte:

Gebiet	640	580	520	460 $m\mu$
Ausschnitt	4,4	3,6	2,7	1,0 $m\mu$

[1]) F. F. Martens, Verh. d. D. Phys. Ges. (2) **1**, 280, 1899. F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12**, 984, 1903. F. Grünbaum, ebenda, S. 1004.

Die Angaben von J. Strub[1]) betreffend ausgeschnittene Spektralgebiete, der Messungen mit demselben Apparat und derselben Okularspaltbreite ausgeführt hat, entsprechen nicht den Tatsachen.

Das Photometer und die Lichtquelle wurden auf einem Tische unverrückbar montiert. Der Abstand der Lichtquelle (Gazota-Lampe, Nitra-Halbwatt, 150 Watt, 220 Volt, aus Milchglas) von der Mattscheibe des Photometers betrug 70 mm. Um störendes Licht abzuhalten, wurde die Lampe mit einem, mit Einschnitten für die Luftzirkulation und das Beleuchtungsrohr des Photometers versehenen Holzkistchen zugedeckt und außerdem das Zimmer vollständig verdunkelt. Die Winkelablesungen am Apparat wurden im Lichte eines kleinen Handlämpchens (2 Volt) ausgeführt.

Als Absorptionsgefäße dienten zwei aus einzelnen Glasplättchen mittels Natronwasserglas und Eiweiß zusammengekittete Tröge, deren Schichtdicke mittels des schon vorhin erwähnten Töpferschen Meßmikroskops zu 10,000 und 10,189 mm bestimmt wurde. Der Kitt wird durch Wasser sehr leicht aufgelöst, von Toluol aber nicht angegriffen, so daß dieselben Gefäße während der ganzen Untersuchung ohne neue Zusammensetzung gebraucht werden konnten. Die Zimmertemperatur, d. h. auch die Temperatur der in den Trögen befindlichen Lösungen, wurde ganz in der Nähe der Absorptionsgefäße gemessen und differierte für die einzelnen Versuchsreihen um etwa 1,5° im schlechtesten Falle.

Messungen. Es handelte sich darum, für möglichst dieselben Konzentrationen und Schichtdicken, wie sie von Pfleiderer für die Rotationsdispersionsmessungen verwendet wurden, die Absorption festzustellen. Da der Eintrittsspalt des Lichtes nur durch eine Blende von 3,5 mm in zwei Teile geteilt wird, so war es nicht möglich, durch Nebeneinanderlegen Polarisationsrohre zur Messung zu benutzen. Es mußte zu den vorhin erwähnten Absorptionströgen gegriffen werden.

Pfleiderer wählte zu seinen Drehungsmessungen eine Schichtdicke von 5,000 cm. Ich rechnete die von ihm bei diesen Schichtdicken benutzten Konzentrationen — unter Annahme der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, die sich im folgenden als richtig erweist — um auf die Schichtdicke von 1,0189 cm. Die hier angegebenen Konzentrationen wurden durch Wägungen und Dichtebestimmungen definiert, was jedenfalls genauer ist als die von Pfleiderer mittels Meßzylinder hergestellten

[1]) J. Strub, Diss. Basel 1926 und ZS. f. wiss. Photogr. **24**, 100, 1926.

Lösungen. Sämtliche Wägungen sind an das Pariser Normalgewicht angeschlossen, auf Vakuum reduziert und genau auf mindestens drei Einheiten der vierten Dezimale, wie man sich aus Fig. 1 leicht überzeugen kann.

Folgende Lösungen wurden hergestellt und deren Absorption gemessen:

Lösung	Dichte	Konzentration (Gramm Campherchinon in 100 ccm Lösung)	Entspricht nach Pfleiderer			
I . . .	0,8766	4,6953	0,9568	1,0003	4,4 Proz.	IV
II . . .	0,8722	2,4026	0,4896	0,5011	2,4 „	III
III . . .	0,8712	1,6679	0,3399	0,3457	1,6 „	II
IV . . .	0,8694	0,9830	0,2003	0,2024	1 „	I
V . . .	0,8689	0,5718	0,1165			
VI . . .	0,8682	0,1705	0,0347			

Wie man sieht, stimmen diese Konzentrationen mit den von Pfleiderer für die Drehungsmessungen verwendeten überein. Die mit wachsenden

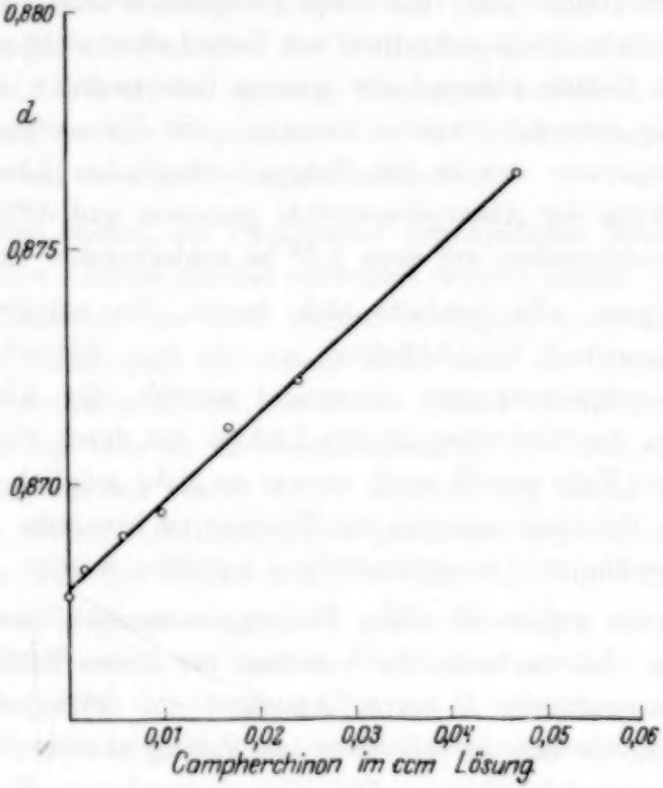


Fig. 1. Dichte und Konzentration der verwendeten Campherchinonlösungen.

Konzentrationen größer werdenden Abweichungen rühren von den Reduktionen auf Vakuum und auf Wasser von 4° her. Teilweise auch von den (sehr kleinen) Korrektionen der Gewichte bezüglich des Pariser

Normals. Die von Pfleiderer als fünfte für die magnetische Drehung verwendete Konzentration (8,7353 g Campherchinon auf 100 ccm Toluol bei 5,000 cm Schichtdicke) konnte, umgerechnet auf 1,0189 cm Schichtdicke nicht hergestellt werden, da das Lösungsvermögen des Toluols hierfür zu klein war. Campherchinon und Toluol waren ein Restbestand des von Pfleiderer benutzten.

Was nun die Absorptionsmessungen selbst anbetrifft, so wurde zuerst nach bekannter Methode untersucht, ob Toluol allein eine selektive Absorption in dem in Betracht kommenden Spektralgebiet von 450 bis 632 mμ aufweist. Es war dies nicht der Fall. Die von Russell und Lapraik und von Spring[1]) gemessenen schmalen Banden konnten nicht festgestellt werden, sind auch für die vorliegende Messung insofern belanglos, als sie nicht in das hier interessierende Absorptionsgebiet des Campherchinons fallen.

Nach dieser Feststellung wurden die verschiedenen Campherchinonlösungen hergestellt und gemessen. Vor den einen Teil des Spaltes (gewöhnlich mit Spalt I bezeichnet) kam das Gefäß mit 1,0000 cm Schichtdicke gefüllt mit Toluol, vor den anderen Teil (Spalt II) dasjenige mit 1,0189 cm Schichtdicke gefüllt mit der Lösung. Nach Beendigung der vollständigen Messung und einer Kontrollmessung im steilsten Teile der Absorptionskurve (zur Prüfung eventueller Konzentrationsänderungen) wurden die Gefäße vertauscht und die neue Meßreihe mit den vertauschten Gefäßen ebenso durchgeführt. Zeigte sich eine Konzentrationsänderung der Lösungen, so wurde die Messung annulliert, frische Lösung in das betreffende Absorptionsgefäß eingefüllt und eine neue Meßreihe durchgeführt.

Starke Konzentrationsänderungen zeigen sich insbesondere dann, wenn die Absorptionströge zu hoch aufgefüllt werden und infolge Kapillarwirkung von Deckglas und Trogkanten die Lösung sozusagen aus den Gefäßen herausgesaugt wird und dann einer beträchtlichen Verdampfung unterliegt. Trat dies nicht ein, so konnte innerhalb 30 Minuten keine Konzentrationsänderung konstatiert werden. Nach Ablauf dieser Zeit wurde wieder neue Lösung eingefüllt und die Messung fortgesetzt. Die meisten der im folgenden angegebenen Meßreihen sind auf diese Art in zwei bis vier Teilmessungen gegliedert worden und sind bezüglich Konzentrationsänderungen der Lösungen einwandfrei.

---

[1]) Vgl. Kayser, Handbuch d. Spektroskopie, Bd. III, S. 571. Leipzig, Hirzel, 1905.

Für jede benutzte Wellenlänge wurden bei einer Gefäßstellung 5 bis 15 Ablesungen ausgeführt, insgesamt also 10 bis 30. Die Lösungen V und VI wurden im Gebiet der selektiven Absorption zwei- bis dreimal durchgemessen.

Resultate. Die Messungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt. Angegeben ist der Extinktionskoeffizient multipliziert

Tabelle 1.

$\varepsilon d c$ der benutzten Lösungen für verschiedene Wellenlängen.

λ $m\mu$	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV	Lösung V	Lösung VI
Konvergiert von 540 bis 632 mμ gegen Null.						
530	0,0109	0,0088	0,0060			
525	0,0166	0,0152				
520	0,0414	0,0230	0,0169	0,0078	0,0053	
515	0,1006	0,0527	0,0334	0,0189	0,0143	0,0039
512	0,1489	0,0776				
510	0,2120	0,1030	0,0746	0,0397	0,0393	0,0072
507		0,1662	0,1228			
505	0,4769	0,2398	0,1733	0,0903	0,0606	0,0193
502		0,4100	0,2975	0,1619	0,1040	0,0296
500	1,1520	0,5648	0,4231	0,2530	0,1441	3,0434
497		1,0790	0,7802	0,4453	0,2712	0,0802
495	2,7185	1,5298	1,1376	0,6461	0,4032	0,1300
493		2,1445	1,5996	0,9268	0,5892	0,1830
490			2,3131	1,3389	0,8563	0,2578
487				1,6802	1,0934	0,3285
485				1,8524	1,1947	0,3563
482				1,9619	1,2322	0,3696
480				1,9830	1,2568	0,3736
477				1,9847	1,2585	
475				2,0169	1,2652	0,3731
472				2,0260	1,2721	
469				2,0182	1,2748	0,3701
465				2,0043	1,2342	
460				1,8430	1,1444	
455				1,8469	1,1154	0,3358
450				1,7187	1,0370	
445				1,4632	0,8894	
440				1,2521	0,7309	

mit der Schichtdicke. Das gibt direkt die Verhältnisse, wie sie bei Pfleiderer vorhanden waren. Die Absorption der Campherchinonlösungen wird von 540 gegen 632 mμ immer kleiner und konvergiert gegen Null. Die Zahlenwerte sind so klein, daß auf eine Wiedergabe derselben verzichtet wurde.

Sind α_1 bzw. α_2 die beiden abgelesenen Winkel (Nullpunkt des Apparats korrigiert) am Apparat, wenn die absorbierende Schicht vor

den Spalt I bzw. Spalt II gebracht wird und das Lösungsmittel vor Spalt II bzw. Spalt I, so wird, wie eine kurze Überlegung zeigt:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2}{d \cdot c},$$

wo ε der Extinktionskoeffizient der Lösung, ε_0 der des Lösungsmittels ist und d die Schichtdicke. Die durchgehende Lichtintensität J' hat noch den Betrag:

$$J' = J\, 10^{-\varepsilon d c},$$

wenn J die Intensität des einfallenden Lichtes bedeutet. Der Einfluß der Lichtreflexion fällt weg, da auf beiden Spaltseiten gleichgebaute und

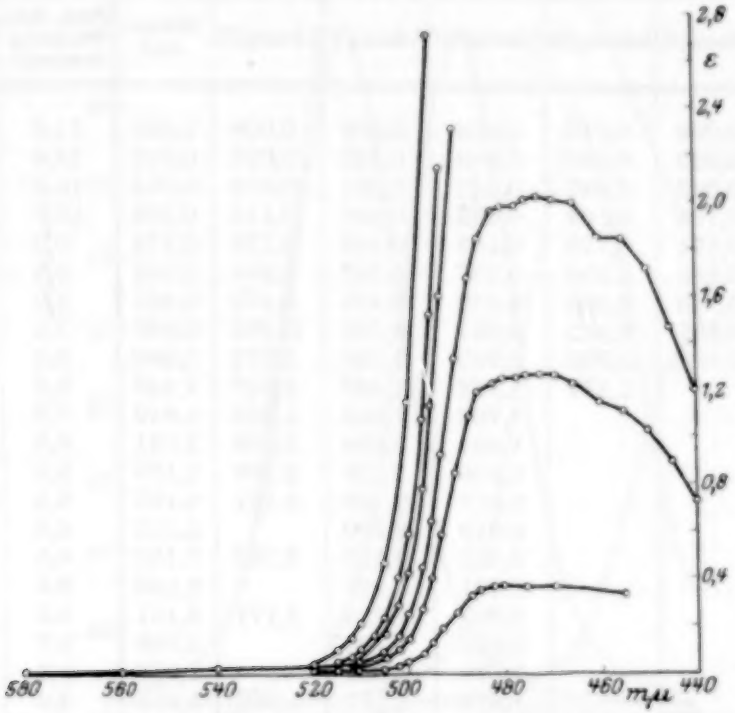


Fig. 2. Extinktionskurven für die verschiedenen Konzentrationen.

aus gleichem Glase bestehende Absorptionsgefäße verwendet wurden (vgl. Anmerkung 1, S. 842).

Zeichnet man die erhaltenen Zahlenwerte in Form von Kurven auf (vgl. Fig. 2), so ist ohne weiteres ersichtlich, daß sich die Absorptionsbanden, was wenigstens den Beginn der Absorption anbetrifft, mit abnehmender Konzentration der Lösungen gegen den kurzwelligen Teil des Spektrums verschieben. Bei den Kurven der Lösungen V und VI zeigt sich bei $\lambda = 460\,\mathrm{m}\mu$ deutlich eine Einbuchtung, ebenso schwächer bei

$\lambda = 477$ mμ. Die erstere wurde von Wedeneewa und von Pfleiderer (l. c.) an derselben Stelle konstatiert, die zweite infolge zu großer Abstände der Beobachtungswellenlängen aber nicht bemerkt.

Ein Zusammenhang zwischen der Verschiebung der einzelnen Absorptionskurven und der Konzentration der zugehörigen Lösungen ergibt sich leicht durch Division der in Tabelle 1 angegebenen Werte durch die Konzentration der jeweiligen Lösung. Ich habe diese Berechnung ausgeführt und die erhaltenen Zahlenwerte in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

$\varepsilon . d$ und ε für die einzelnen Campherchinonlösungen in Toluol.

λ mμ	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV	Lösung V	Lösung VI	Mittelwert	Proz. Abweichung maximal	Extinktionskoeffizient
520	0,009	0,009	0,010	0,008	0,009	0,008	0,009	11,0	0,009
515	0,021	0,022	0,020	0,019	0,025	0,023	0,022	13,6	0,022
510	0,045	0,043	0,045	0,040	0,051	0,042	0,044	15,9	0,043
505	0,102	0,100	0,104	0,092	0,106	0,113	0,103	10,7	0,101
502		0,171	0,178	0,165	0,182	0,173	0,174	5,2	0,171
500	0,245	0,248	0,254	0,257	0,252	0,254	0,252	2,8	0,247
497		0,449	0,468	0,453	0,474	0,470	0,463	3,0	0,455
495	(0,579)	0,637	0,682	0,657	0,705	0,762	0,689	7,5	0,678
493		0,892	0,959	0,943	1,030	1,073	0,980	9,0	0,962
490			1,387	1,362	1,497	1,512	1,440	5,4	1,415
587				1,709	1,912	1,926	1,849	7,6	1,817
485				1,884	2,089	2,089	2,021	6,8	1,986
482				1,996	2,155	2,168	2,106	5,2	2,067
480				2,017	2,198	2,191	2,135	5,5	2,096
477				2,019	2,200		2,110	4,3	2,071
475				2,052	2,212	2,188	2,150	4,6	2,111
472				2,061	2,225		2,143	3,8	2,103
469				2,053	2,229	2,171	2,151	4,6	2,111
465				2,039	2,158		2,098	2,9	2,060
460				1,875	2,001		1,938	3,3	1,902
455				1,878	2,017	1,969	1,955	3,2	1,918
450				1,748	1,813		1,781	1,8	1,747
445				1,488	1,555		1,521	2,2	1,493
440				1,274	1,278		1,276	0,2	1,252

Hieraus ist ersichtlich, daß — abgesehen von den Beobachtungsfehlern — für alle Lösungen die Zahlen für die benutzten Wellenlängen konstant sind, mit anderen Worten, daß das Beer-Lambertsche Gesetz gilt. Die größten Abweichungen der einzelnen Werte vom Mittelwert sind in der zweitletzten Kolonne in Prozenten angegeben. Durch die hiermit bis auf etwa 8 Proz. bestätigte Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes ist die früher bei der Umrechnung der Schichtdicken gemachte Voraus-

setzung gerechtfertigt. Die starken Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert für die Wellenlängen von 520 bis 505 mμ rühren her von der Kleinheit der Absorptionskonstanten und dem relativ großen Einfluß der Beobachtungsfehler.

Die in der achten Kolonne aufgeführten Mittelwerte geben also die Absorptionskonstanten des Campherchinons unabhängig von der Konzentration der Lösung an und bestimmen die für die natürliche und magnetische Drehung maßgebende Absorptionskurve (vgl. Fig. 3). In der

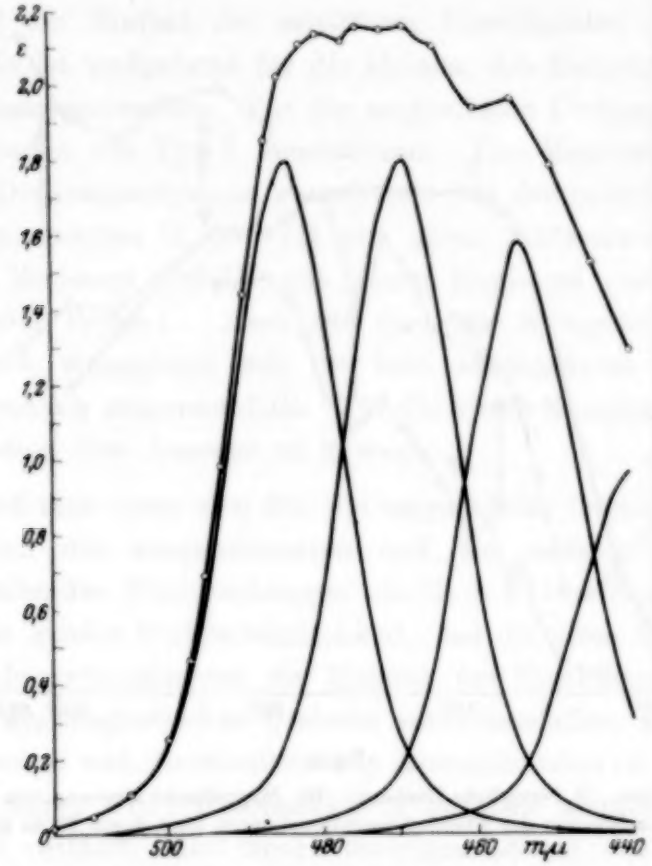


Fig. 3. Zerlegung der Extinktionskurve des Campherchinons.

letzten Kolonne sind diese Werte dividiert durch die Schichtdicke, also die Extinktionskoeffizienten für die einzelnen Wellenlängen angegeben.

Die Kurvenform in Fig. 3 läßt vermuten, daß keine einheitliche, sondern eine aus mehreren selektiven Absorptionsbanden gebildete Absorptionskurve vorliegt. Dies zeigt in der Tat eine auf bekannte Weise[1])

[1]) A. Hagenbach und R. Percy, Arch. sc. phys. et nat. Genève **5**, 241, 1920. Dieselben, Helv. chim. Acta **5**, 454, 1922.

erfolgte Zerlegung, deren Resultat in derselben Figur gegeben ist. Die erhaltenen Einzelkurven sind genau symmetrische Resonanzkurven, deren Maxima einen gegenseitigen Abstand von 15 mμ haben. Die beiden ersten Kurven sind in jeder Beziehung gleich, die Kurven 3 und 4 haben eine kleinere Ordinate im Resonanzpunkt. Die verschiedenen Maxima liegen bei 484, 469 und 454 mμ. Nimmt man an, daß der Abfall der resultierenden Kurve gegen die kurzen Wellenlängen von 450 bis 430 mμ

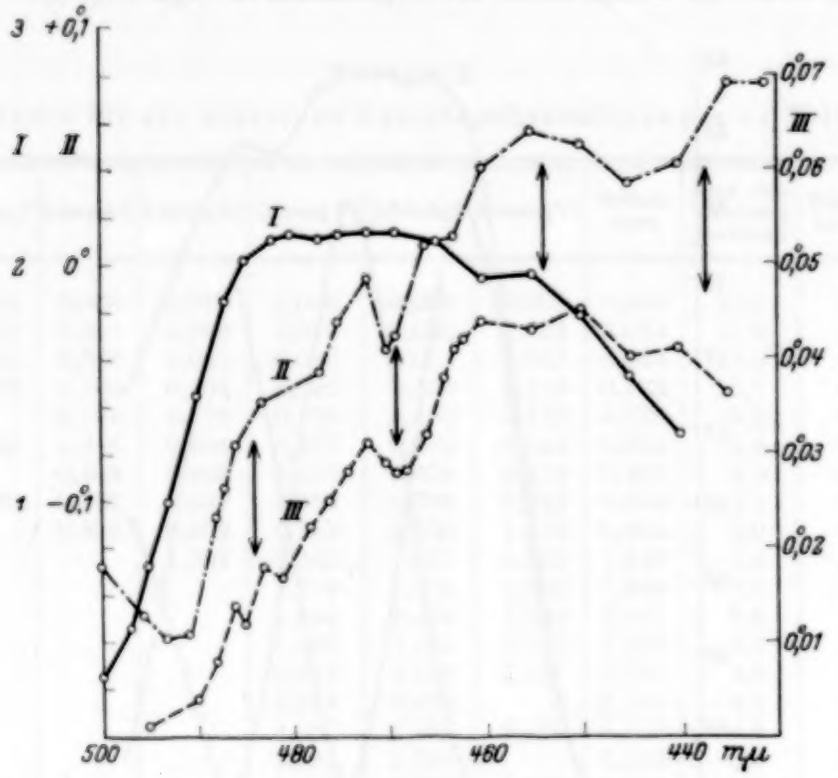


Fig. 4.

I. Absorptionskurve; II. Natürliche Drehung; III. Magnetische Drehung von Campherchinon. Die Orte der Maxima der Einzel-Absorptionskurven sind durch Pfeile bezeichnet.

auf einer Geraden erfolgt, so läßt sich ein Maximum der vierten Einzelkurve bei etwa 437 mμ konstatieren.

Über die Lage der Maxima der einzelnen Absorptionskurven und der Extremwerte der natürlichen und magnetischen Drehung gibt Fig. 4 Aufschluß. In ihr sind eingezeichnet: 1. Die resultierende Absorptionskurve (Mittelwerte von Tabelle 2). 2. Die natürliche Drehung, von Pfleiderer gemessen. 3. Die magnetische Drehung des reinen Campherchinons, von Pfleiderer gemessen. 4. Mittels Pfeilen die Lage der Maxima der Einzelkurven von Fig. 3.

Hieraus ergibt sich nun deutlich zweierlei:

1. Es ist ein Einfluß der resultierenden Absorptionskurve vorhanden. Er ist maßgebend für den Beginn der anomalen natürlichen und magnetischen Drehung. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Drehung entspricht deutlich dem eingangs erwähnten Typ II. Das Maximum der Absorptionsbande fällt nicht mit dem Extremwerte der Drehung zusammen. Dies gilt sowohl für die natürliche als auch für die magnetische Drehung.

2. Es ist ein Einfluß der selektiven Einzelbanden (Komponenten) vorhanden. Er ist maßgebend für die kleinen, den Hauptanomalien überlagerten Drehungsanomalien. Für die magnetische Drehung läßt sich bei allen Einzelbanden der Typ I konstatieren. Das Maximum der Banden fällt mit den Drehungsextremen zusammen. Bei der natürlichen Drehung fallen die Komponenten II und III mit einem Extremwerte, und zwar II mit einem Minimum und III mit einem Maximum zusammen. Also auch hier wieder Typus I. Auch für die erste Komponente hat dieser Typ Gültigkeit, wenngleich mit ihr kein ausgegrägtes Maximum der natürlichen Drehung zusammenfällt. Für die vierte Komponente ist wegen der Extrapolation eine Aussage zu gewagt.

Betrachtet man unter den für die magnetische Drehung gefundenen Gesichtspunkten die ausgezeichneten und am meisten Beobachtungsmaterial enthaltenden Untersuchungen von G. J. Elias (l. c.), so zeigt sich auch hier mit großer Wahrscheinlichkeit, daß in allen Fällen bei Zerlegung der Absorptionskurven die Maxima der Einzelkurven mit einem Extremwerte der magnetischen Drehung zusammenfallen, also dem ersten Typus entsprechen und die resultierende Absorptionskurve, vorausgesetzt, daß sie nicht durch eine Resonanzkurve gegeben werden kann, gemäß dem Typus II verläuft. Bei einer wässerigen Lösung von Neodymnitrat, die unter anderen als zum zweiten Typ gehörig von Elias angeführt wird (l. c., S. 331) haben wir im Gebiet zwischen 550 und 590 $m\mu$, was Drehung und Absorption anbetrifft, fast die identischen Verhältnisse wie bei dem in dieser Arbeit untersuchten Campherchinon.

Im Gegensatz hierzu scheint für Kaliumpermanganat Typ II zu gelten, vorausgesetzt, daß die Resultate von Elias reell sind. F. Drepper[1]) konnte zwar bei Kaliumpermanganat keine Drehungsanomalien finden

[1]) F. Drepper, Diss. Münster 1907.

Es ist für theoretische Betrachtungen sehr zu wünschen, wenn in dieser Beziehung weitere Untersuchungen darüber Klarheit verschaffen würden, ob obige Anführungen einem allgemeinen Gesetze entsprechen, oder ob sie nur für Spezialfälle gelten.

Ich möchte nicht unterlassen, Herrn Prof. Dr. Hagenbach für die Anregung zu dieser Arbeit und die mannigfachen Ratschläge, sowie die freundliche Überlassung der dazu nötigen Apparaturen meinen besten Dank auszusprechen.

Basel, Physikalisches Institut der Universität.

Ein Fluorometer.
Apparat zur Messung von Fluoreszenzabklingungszeiten.

Von **E. Gaviola** in Berlin.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1927.)

Ein Apparat wird beschrieben, der erlaubt, Fluoreszenzabklingungszeiten von der Größenordnung 10^{-9} sec mit 10% Genauigkeit zu messen. Die Abklingungszeiten von flüssigen Farbstofflösungen ergeben sich alle kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ sec.

Zur Messung kurzer Phosphoreszenzabklingungszeiten werden im allgemeinen rotierende mechanische Systeme benutzt, welche die zeitliche Aufeinanderfolge der Leuchtintensitäten in ein räumliches Nebeneinanderliegen verwandeln. Die Rotationsgeschwindigkeit mechanischer Systeme ist aber begrenzt, und damit die Empfindlichkeit solcher Apparate. In dem hier zu beschreibenden Fluorometer benutzt man zur Messung nicht die Geschwindigkeit eines mechanischen Systems, sondern die sehr viel größere Geschwindigkeit des Lichtes.

R. W. Wood[1]) kam als erster auf den Gedanken, die von Abraham und Lemoine[2]) festgestellte praktische Trägheitslosigkeit des elektrischen Kerreffekts zur Messung kurzer Fluoreszenzabklingungszeiten zu verwenden. Er machte einige vorbereitende Versuche und glaubte eine größere Trägheit des Nitrobenzols als des Schwefelkohlenstoffs als Dielektrikum gefunden zu haben. Er kam jedoch nicht zu einer Messung von Abklingungszeiten. Gottling[3]) setzte dann die Versuche von Wood fort und gelangte, bei Verwendung der Anordnung von Abraham und Lemoine, zur Messung der Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Rhodamin B und von Barium-Platin-Cyanür. Er berücksichtigte die starke Farbenzerstreuung des elektrischen Kerreffekts nicht. Dieser Umstand behaftete seine Resultate mit größeren Fehlern. Verfasser[4]) verbesserte die Anordnung von Abraham und Lemoine, indem er, anstatt die Kerrzelle mit gedämpften elektrischen Schwingungen zu steuern (Funkenerregung), ungedämpfte Schwingungen benutzte. Die Anordnung war die folgende:

---

[1]) R. W. Wood, Proc. Roy. Soc. **99**, 362, 1921.
[2]) C. R. **129**, 206, 1899.
[3]) Phys. Rev. **22**, 566, 1923.
[4]) E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926 (im folgenden l. c. zitiert). ZS. f. Phys. **35**, 748, 1926.

Das Licht einer Bogenlampe B wird durch das optische System Nicol N_1—Kerrzelle Z—Nicol N_2 etwa 10^7mal in der Sekunde unterbrochen. Dieses System ist ein elektro-optisches Analogen zum Zahnradunterbrecher von Fizeau. Die Zelle Z wird mit ungedämpften elektrischen Schwingungen gesteuert.

Das periodisch unterbrochene Licht erregt die Fluoreszenz einer Farbstofflösung im Troge T. Das Fluoreszenzlicht wird dann durch die Zelle nochmals rückwärts geschickt. Die halbdurchlässige Platte P wirft das Fluoreszenzlicht nach der Seite. Mit Hilfe der Kalkspatplatte K und durch Drehung des Nicols N_3 wird die Phasenverschiebung gemessen, die das Fluoreszenzlicht beim Durchgehen durch die Kerrzelle erleidet. Diese Phasenverschiebung ist von der Abklingungszeit des Leuchtens der fluoreszierenden Lösung im Troge T abhängig. Die Apparatur wird mit Hilfe eines Spiegels, den man in verschiedenen Abständen von N_2 aufstellt,

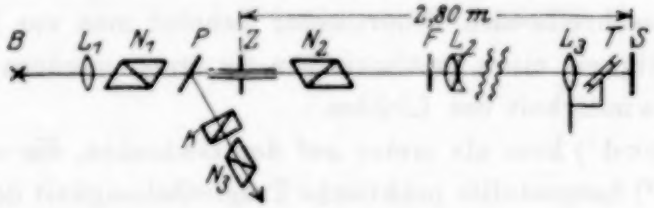


Fig. 1. Die frühere Anordnung.

geeicht. Mit dieser Anordnung kann man ganz brauchbare Resultate erzielen. Ein Nachteil von ihr ist, daß an der Stelle der Platte P, wo das konzentrierte Licht des Bogens B hindurchgeht, eine diffuse Reflexion nicht ganz zu vermeiden ist. Dieses diffuse Licht gelangt zusammen mit dem Fluoreszenzlicht zum Auge. Da die Intensität des Fluoreszenzlichts viel kleiner ist als die des Kohlenbogens, genügt dieses zerstreute Licht, um die Beobachtung und Messung schwierig zu gestalten. Das zerstreute Licht ist außerdem polarisiert und kann unter Umständen die Meßresultate einseitig beeinflussen. Um dieses Übel ganz zu beseitigen, wurde darauf verzichtet, das Licht zweimal durch dieselbe Kerrzelle hindurch zu schicken. Es wurden vielmehr zwei gleiche und in Phase schwingende Kerrzellen benutzt. Die erste diente, mit Hilfe der Nicols, als Lichtunterbrecher, die zweite sozusagen als Analysator des Fluoreszenzlichts. Fig. 2 zeigt die neue Anordnung.

Die neue Anordnung. Die Zelle Z_1 befindet sich zwischen den zwei gekreuzten Nicols N_1 und N_2 so, daß das elektrische Feld mit den Polarisationsebenen der Nicols Winkel von 45° bildet. Das System

Zelle—Nicols unterbricht das Licht der Bogenlampe B im Rhythmus der elektrischen Schwingungen, die die Zelle Z_1 steuern. Das so periodisch unterbrochene Licht wird durch die Linse L_2 auf einen Punkt der im Troge T sich befindenden fluoreszierenden Lösung oder auf den Spiegel S konzentriert. Trog T und Spiegel S befinden sich beide auf einem klappbaren Reiter und können abwechselnd in den Strahlengang gestellt werden. Der Trog T ist außerdem so gestellt, daß das an den Glasflächen reflektierte Licht nach oben geworfen wird und die Linse L_3 nicht erreichen kann. Zur Beobachtung darf nämlich, wenn der Trog T im Strahlengang steht, nur das Fluoreszenzlicht gelangen. Die Linse L_3 sendet je nachdem das Fluoreszenzlicht oder das an S gespiegelte Licht durch den Nicol N_3 zu der Kerrzelle Z_2. Nicol N_3 ist so gestellt, daß seine Polarisationsebene parallel mit der des Nicols N_2 steht. Die

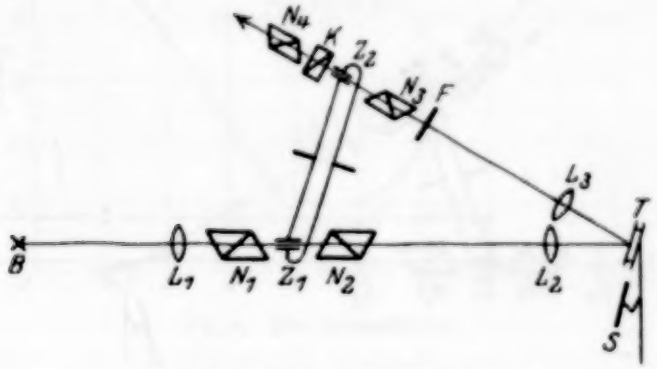


Fig. 2. Die neue Anordnung.

Kalkspatplatte K erzeugt aus den beiden Komponenten des Lichtes, die in der Kerrzelle eine Phasenverschiebung erleiden, zwei getrennte, nebeneinander liegende Bilder. Durch Drehen des Nicols N_4 aus seiner Nullage, bis beide Bilder gleich hell erscheinen, wird die in der Zelle Z_2 erlittene Phasenverschiebung gemessen. Diese Phasenverschiebung ist innerhalb gewisser Grenzen linear abhängig von der Zeit, die die fluoreszierende Substanz braucht, um das absorbierte Licht wieder zu emittieren. Da der Reflexionsprozeß am Spiegel S, wenn dieser im Strahlengang steht, keine Zeit braucht, sondern hier nur die für die Zurücklegung des Weges Z_1–S–Z_2 nötige Zeit zu berücksichtigen ist, ist die gemessene Phasenverschiebung mit Spiegel eine andere als die mit Fluoreszenzlicht. Die Differenz dieser beiden Phasenverschiebungen ist ein Maß für die Abklingungszeit der Fluoreszenz. Die Apparatur wird mit Hilfe der „Spiegelkurve“ geeicht.

Die Spiegelkurve. Die Spiegelkurve wird gewonnen, indem man anstatt des Troges T der Fig. 2, eine Glasplatte P aufstellt (siehe Fig. 3). Wenn die Glasplatte P im Strahlengang steht, geht das Licht der Bogenlampe durch sie hindurch und wird an dem Spiegel S' zurückreflektiert. Das zurückkommende Licht fällt wieder auf die Platte P und wird teilweise zu der Zelle Z_2 hin reflektiert. Der Abstand l des Spiegels S' von der Zelle Z_1 ist veränderlich. — Der Spiegel S' wird zunächst dicht hinter den Spiegel S gestellt. Durch Drehen von N_4 wird dann abwechselnd die in der Zelle Z_2 erlittene Phasenverschiebung gemessen, einmal für das an S' reflektierte Licht, das andere Mal (S in den Strahlengang gesetzt) für das an S reflektierte Licht. Da S' dicht hinter S liegt, wird die Phasenverschiebung in beiden Fällen dieselbe sein. Nun wird der Spiegel S' etwa 50 cm weiter entfernt aufgestellt und die Vergleichsmessung wiederholt. Jetzt findet man mit S' einen kleineren Wert

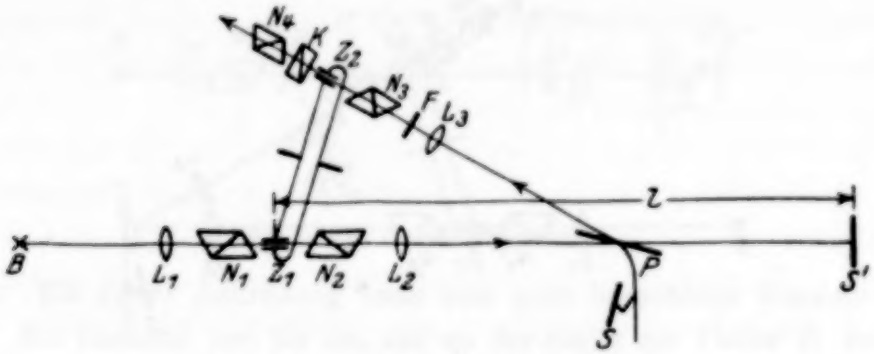


Fig. 3. Die Anordnung für die Spiegelkurve.

als mit S. Das kommt daher, daß das an S' reflektierte Licht wegen des größeren Lichtweges relativ später zu der Zelle Z_2 gelangt. Es durchsetzt die Zelle in einem Zeitpunkt, in dem die Feldstärke schon etwas abgenommen hat. Bei weiterem Entfernen von S' wird man immer kleinere Phasendifferenzen messen, bis ein Minimum erreicht ist, von dem ab diese Werte sich wieder vergrößern (Fig. 4). Schließlich wird nochmals ein Maximum erreicht. Das kommt daher, daß das im Augenblick eines Maximums der Spannung in Z_1 hindurchgegangene Licht erst dann zurückkommt, wenn in der Zelle Z_2 das nächste Maximum der Feldstärke herrscht. Dies wird, mit der hier beschriebenen Apparatur, schon bei einer Entfernung des Spiegels von 9 m erzielt.

Fig. 4 zeigt eine so gewonnene Spiegelkurve. Als Ordinate sind die Winkel angegeben, um die man den Nicol N_4 drehen muß, bis beide Sehfelder gleich hell sind. Als Abszisse sind die Entfernungen des

Spiegels S' aufgetragen. Die Punkte sind gemessene Werte. Die dick ausgezogene Kurve stellt das Resultat der Messung dar. Die dünn ausgezogene Kurve ist theoretisch berechnet unter zwei Annahmen: sinusförmiger Verlauf der Feldstärke in den Kerrzellen und Trägheitslosigkeit des Kerreffekts. Man sieht, daß beide Annahmen zuzutreffen scheinen. (Über die Art der Berechnung siehe l. c.)

Meßmethode. Wie früher gesagt, wird bei der Messung einer Abklingungszeit so verfahren (Fig. 2), daß man die Drehwinkel des Nicols N_4 abwechselnd für Fluoreszenzlicht und für an S gespiegeltes Licht feststellt. Beim Messen mit dem Spiegel muß ein Farbfilter in den

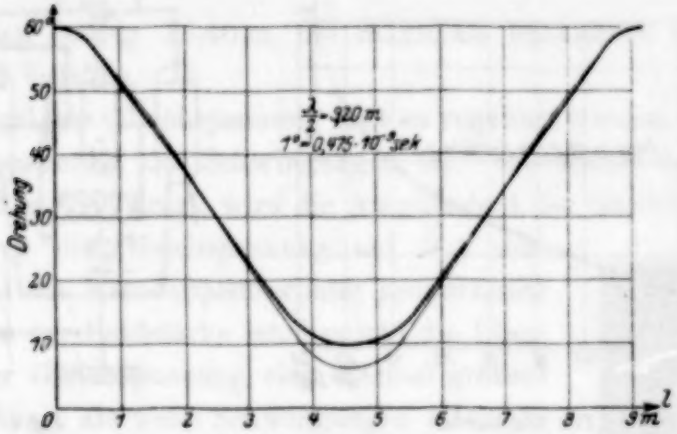


Fig. 4. Die Spiegelkurve.

Strahlengang gesetzt werden, der nur Licht von der Farbe des Fluoreszenzlichts durchläßt. Das Farbfilter muß sorgfältig ausgesucht werden, das die Farbenzerstreuung des Kerreffekts sehr bedeutend ist. Die mit Fluoreszenzlicht gemessenen Drehwinkel sind immer kleiner als der mit dem Spiegel gefundene Wert. Wenn der Spiegel um eine Strecke Δl weiter entfernt wäre (siehe Spiegelkurve), würde man denselben Wert wie mit Fluoreszenzlicht messen. Das bedeutet, daß im Mittel die Absorption und Reemission des Lichtes in der fluoreszierenden Substanz so viel Zeit verbraucht, wie das Licht für den Weg Δl hin und zurück gebrauchen würde. Wenn wir eine zeitlose Absorption und eine exponentiell abklingende Emission annehmen, würde $2 . \Delta l/c$ (c = Lichtgeschwindigkeit) gleich der mittleren Abklingungszeit τ der Fluoreszenz sein. Auf diese Weise und auf Grund der empirisch gefundenen Spiegelkurve wird die Eichkurve der Apparatur gewonnen (Fig. 5). Als Abszisse sind die Differenzen der gemessenen Drehungen mit Spiegel und Fluo-

reszenzlicht, als Ordinate die entsprechenden mittleren Abklingungszeiten der Fluoreszenz angegeben.

Die Eichkurve verläuft geradlinig, solange die Abklingungszeiten klein gegen die Periode der elektrischen Schwingungen sind. Ist das nicht der Fall, so biegt die Kurve nach oben und strebt einem konstanten Wert, der $\tau = \infty$ entspricht, zu. Dieser Wert wird hier schon bei $\tau = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$ erreicht. Mit der hier benutzten Wellenlänge der elektrischen Schwingungen kann man danach nur Zeiten zwischen 0 und etwa $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ sec messen. In diesem Bereich liegen die Abklingungszeiten

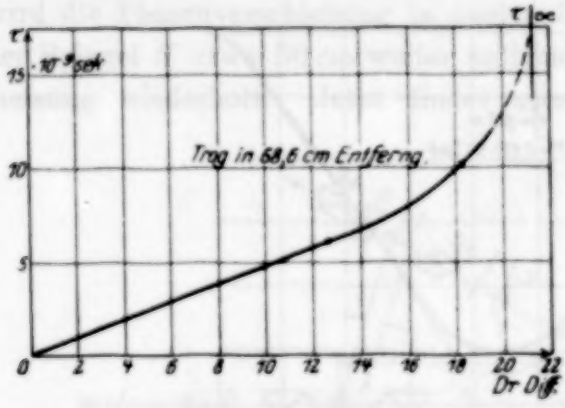


Fig. 5. Die Eichkurve.

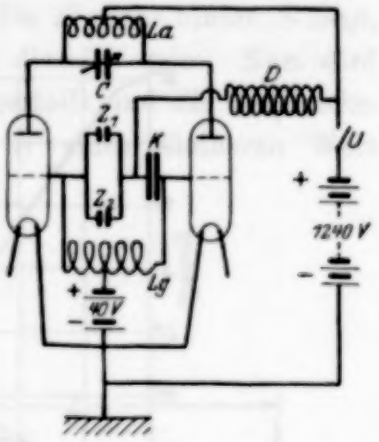


Fig. 6.

aller bis jetzt gemessenen flüssigen Farbstofflösungen. Will man einen anderen Meßbereich haben, so muß man die Wellenlänge der elektrischen Schwingungen verändern.

Die elektrische Anordnung. Zur Erzeugung der ungedämpften elektrischen Schwingungen wurden zwei 100-Watt-Telefunken-Senderöhren benutzt. Fig. 6 veranschaulicht die verwendete Schaltung. Sie unterscheidet sich von der früher benutzten (l. c.) nur dadurch, daß man jetzt an die Kerrzellen Z_1 und Z_2 nicht nur die Wechselspannung der Schwingungen, sondern gleichzeitig eine Gleichspannung anlegt. Die Gleichspannung wird durch die Drosselspule D an die eine Belegung der Kerrkondensatoren angelegt. Die andere Belegung ist, bis auf die kleine Gittervorspannung, geerdet. Der Blockkondensator K von 15000 cm Kapazität läßt die Schwingungen durch, verhindert aber einen Kurzschluß der Gleichspannung. Die Kapazität der mit Nitrobenzol gefüllten Kerrzellen betrug etwa 10 cm. Sie waren beide identisch gebaut und streng symmetrisch parallel geschaltet, so daß beide in gleicher Phase

und mit gleicher Amplitude schwingen mußten. Dieser Umstand ist für die Brauchbarkeit der Anordnung von Wichtigkeit. Mit Hilfe des Drehkondensators C von 40 cm Kapazität konnte der Anodenkreis in Resonanz mit dem Gitterkreis gebracht werden. Die Wellenlänge der erzeugten

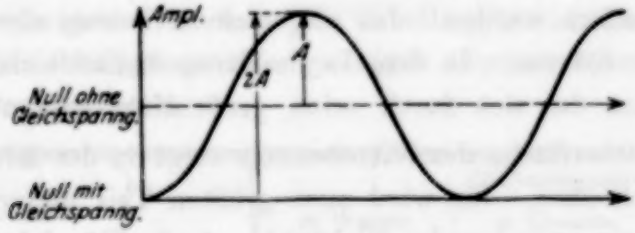


Fig. 7.

Schwingungen betrug 18,40 m, die maximale Feldstärke in den Zellen etwa 60000 Volt/cm.

Die angelegte Gleichspannung muß so reguliert werden, daß sie gleich der Spitzenspannung der Schwingungen ist. Sie erfüllt dann drei Aufgaben: 1. Wie Fig. 7 zeigt, wird die Amplitude A der elektrischen Schwingungen durch die Gleichspannung auf $2A$ verdoppelt. Da die Kerrdoppelbrechung proportional dem Quadrat der Feldstärke ist, bewirkt die Überlagerung der Gleichspannung eine viermal größere Doppelbrechung, als wenn Schwingungen allein da wären. Dadurch wird gleichzeitig die Frequenz der Lichtunterbrechungen durch die Zellen auf die Hälfte reduziert. 2. Die Minima der Amplitude werden durch die Überlagerung der Gleichspannung breit und flach, was für die Empfindlichkeit und Eindeutigkeit der Messungen von Bedeutung ist (siehe Fig. 9 in Vergleich mit Fig. 3 oder 4, l. c.). 3. Die Gleichspannung beseitigt die Schlieren, die sich durch Erwärmung wegen dielektrischer Verluste zwischen den Platten der Kerrzelle bilden, und die das durchgehende Licht nach den Seiten zerstreuen. Das wird dadurch bewirkt, daß sich beim Anlegen der Gleichspannung starke Strömungen in dem Nitrobenzol in der Kerrzelle bilden, Strömungen, die die Flüssigkeit vermischen. Die Gleichspannung dient also auch als „Rührer" des Dielektrikums. Wie stark diese Strömungen sind, zeigt Fig. 8. Sie ist eine Photographie einer der zuletzt benutzten Kerrzellen. Sie wurde aufgenommen, während an der Zelle eine Gleichspannung lag.

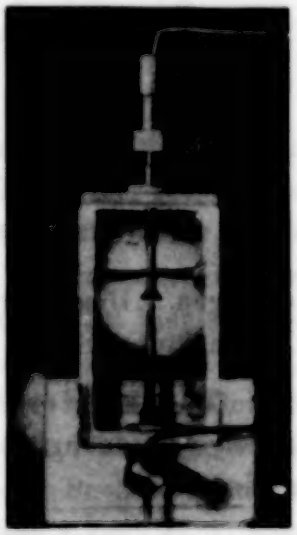


Fig. 8. Die Kerrzelle.

Die beiden Zuführungen zu dem Kerrkondensator sind von oben und unten in einen Leyboldtrog eingesetzt. Die untere Elektrode ist festgekittet und hat oben einen Querschnitt von 1×5 mm. Die obere Elektrode hat einen kreisförmigen Querschnitt von 5 mm Durchmesser. Der Abstand der beiden Elektroden kann durch Drehen des Schraubenkopfes S verändert werden. Im allgemeinen betrug der Abstand der Platten 0,3 bis 0,4 mm. In dem Leyboldtrog befindet sich Nitrobenzol als Dielektrikum, das sich durch seine große Kerrkonstante auszeichnet.

Die freie Oberfläche des Nitrobenzols zeigt in der Mitte eine starke Krümmung nach oben. Sie wird zum größten Teil dadurch verursacht, daß aus dem Raum zwischen den Elektroden starke Flüssigkeitsströmungen entlang der oberen Elektrode steigen und brunnenartig, etwa 1 mm hoch-

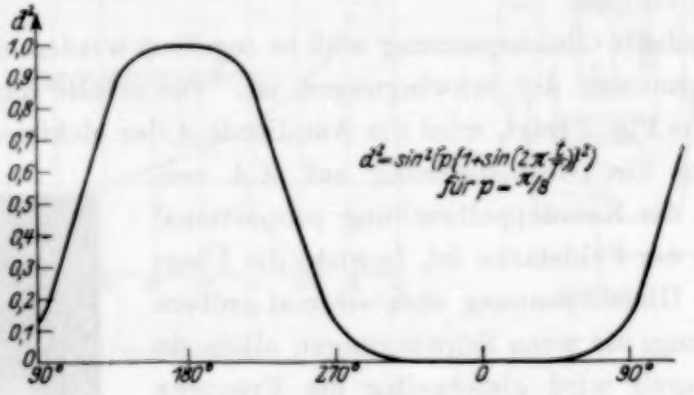


Fig. 9. Durchgelassene Lichtintensität als Funktion der Zeit.

springen. Diese Strömungen verteilen die Verlustwärme auf die ganze Flüssigkeit. Starke Schlierenbildung wird dadurch vermieden.

Theorie der Anordnung. Im wesentlichen ist die Theorie der neuen Anordnung dieselbe wie die der alten (l. c.). Die einzigen Unterschiede sind:

1. Die durch das System Nicol N_1–Zelle Z_1–Nicol N_2 hindurchgelassene Lichtintensität wird hier, wegen der Überlagerung einer Gleichspannung gleich der Spitzenspannung der elektrischen Schwingungen, durch die Formel

$$d^2 = \sin^2 \left(p \{1 + \sin (2\pi t/T)\}^2\right)$$

wiedergegeben, da hier $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \left(1 + \sin (2\pi t/T)\right)$ ist. Fig. 9 zeigt die durchgelassene Lichtintensität d^2 als Funktion der Zeit. Man sieht, daß die Täler sehr breit und die Berge relativ eng sind. Das ist günstig für die Empfindlichkeit der Apparatur.

2. Die Umrechnung, die sich bei der alten Anordnung auf die Reflexion des zurückkommenden Lichtes an der Platte P (siehe Fig. 1) bezog, fällt hier vollkommen weg.

Da im übrigen die Theorie dieselbe ist, mag hier dafür auf meine frühere Arbeit (l. c.) verwiesen werden.

Meßergebnisse. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Fluoreszenzabklingungszeiten einiger Farbstofflösungen in verschiedenen Lösungsmitteln.

Farbstoff	Abklingungszeiten		
	in Wasser Sekunden	in Glycerin Sekunden	in Meth.-Alkohol Sekunden
Uranin	$4{,}5 \cdot 10^{-9}$	$4{,}4 \cdot 10^{-9}$	—
Fluorescein	—	—	$5{,}0 \cdot 10^{-9}$
Rhodamin B	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	$4{,}2 \cdot 10^{-9}$	—
Rhodulin Orange	2,7	4,3	—
Erythrosin	1,8	2,4	$2{,}6 \cdot 10^{-9}$
Tetrajodfluor. Na	1,0	2,0	2,2
Eosin 5 B	1,9	—	3,4
Uranylsulfat	—	—	1,3
Uranylsulfat in Schwefelsäure	—	—	1,9
Chinisarin in Pentan	—	—	2,9
Uranglas	—	—	$>15{,}0$
Rubinkristall	—	—	$>15{,}0$

Den mittleren Fehler der oben angegebenen Zahlen schätze ich zu etwa $\pm 0{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec. Er kann unter Umständen viel kleiner sein. Die jetzt gefundenen Abklingungszeiten bestätigen die von mir früher (l. c.) gemessenen Zahlen. Die früher gefundene kleinere Abklingungszeit von Rhodamin B in Wasser, verglichen mit der in Glycerin, wird hier sichergestellt. Die damals für Uranin gemessenen Werte waren etwas zu klein.

Eine Diskussion der Ergebnisse in Zusammenhang mit dem Einfluß von Temperatur und Konzentration der Lösung auf die Abklingungszeit wird in einer folgenden Arbeit vorgenommen. Herrn Professor Peter Pringsheim bin ich für seine ständige Unterstützung und dauerndes Interesse zu besonderem Dank verpflichtet. — Mein Dank gebührt ferner der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik für die Gewährung von Mitteln zur Anschaffung eines Teiles der nötigen Instrumente.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, März 1927.

Der Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Abklingungszeit der Fluoreszenz von Farbstofflösungen.

Von **E. Gaviola** in Berlin.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. März 1927.)

Mit Hilfe des neuen Fluorometers wird der Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Abklingungszeit festgestellt und quantitativ verfolgt. Es ist gefunden worden, daß alle Einflüsse, die die Ausbeute der Fluoreszenz vermindern, parallel damit auch die Abklingungszeit τ verkleinern. Die Abklingungszeit von allen Farbstoffen in allen flüssigen Lösungsmitteln, wenn die Ausbeute von der Größenordnung 1 ist, scheint von der Größenordnung $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$ sec zu sein.

Schon bei meinen ersten Messungen von Abklingungszeiten flüssiger Farbstofflösungen[1]) wurde nach einem Einfluß von Temperatur und Konzentration gesucht. Er wurde damals aus Gründen, die weiter unten ersichtlich werden, nicht gefunden. Mit dem neuen Fluorometer, das in der vorangehenden Arbeit beschrieben wird, und das eine etwa zehnmal größere Meßgenauigkeit erlaubt, wurde nun aufs neue diese Frage untersucht.

Zunächst wurde die Abklingungszeit τ einer Lösung von Rhodamin B in Glycerin bei einer Konzentration von etwa $1/2 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ bei Zimmertemperatur gemessen und zu $\tau = 4{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec gefunden. Daraufhin wurde neben den Trog, in dem sich die Lösung befand, ein Bunsenbrenner gestellt, so daß die Lösung sich durch Strahlung gleichmäßig erwärmte, und gewartet, bis die Temperatur der Lösung nahe an die Siedetemperatur gestiegen war. Die dann gemessene Abklingungszeit betrug $\tau = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec, d. h. etwa ein Drittel der Zeit bei Zimmertemperatur. Um festzustellen, ob diese Veränderung von τ reversibel war, wurde der Bunsenbrenner entfernt und nach 20 Minuten nochmals gemessen. Das Ergebnis war $\tau = 4{,}2$[2]). Der Versuch wurde mit demselben Ergebnis nochmals wiederholt. Ein Einfluß der Temperatur auf die Abklingungszeit von Rhodamin B in Glycerin war somit klar festgestellt.

Da nach Angaben von verschiedenen Autoren Rhodamin B sich im allgemeinen nicht normal verhält, wurde untersucht, ob auch bei Uranin in Glycerin die Temperaturerhöhung eine Verkleinerung der Abklingungs-

[1]) E. Gaviola, Ann. d. Phys. **81**, 681, 1926.

[2]) Alle weiter angegebenen Abklingungszeiten verstehen sich in 10^{-9} sec.

zeit bewirkt. Für die kalte Lösung wurden $\tau = 4{,}4$, für die warme $\tau = 4{,}7 \cdot 10^{-9}$ sec gefunden. Da die zufälligen Meßfehler hier etwa $\pm 0{,}4 \cdot 10^{-9}$ sec betragen, war also bei Uranin in Glycerin kein Einfluß der Temperatur zu finden. Das Verhalten von Rhodamin B und Uranin in Glycerin bei Erhöhung der Temperatur war aber auch in einer anderen Hinsicht verschieden: während bei Rhodamin B die Fluoreszenzhelligkeit bei Erhöhung der Temperatur stark abnimmt, ändert sie sich bei Uranin kaum merklich. — Eine Lösung von Rhodulin orange in Glycerin verhielt sich nun in bezug auf Fluoreszenzhelligkeit ähnlich der Lösung von Rhodamin B. Wenn die Verminderung der Helligkeit für die Abnahme der Abklingungszeit verantwortlich war, mußte die Abklingungszeit von Rhodulin orange bei hoher Temperatur kleiner sein als bei Zimmertemperatur. Das Ergebnis der Messung war: kalt $\tau = 4{,}3$, warm $\tau = 1{,}0 \mp 0{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec. Damit war wahrscheinlich gemacht, daß die Abklingungszeit mit der Fluoreszenzhelligkeit unmittelbar zu tun hat. Eine andere Tatsache stützte diese Annahme: Die Helligkeit (Helligkeit als qualitatives Maß für Ausbeute) von Rhodamin in Wasser ist viel kleiner als in Glycerin. Die Abklingungszeiten waren in Wasser $\tau = 2{,}0$ und in Glycerin $\tau = 4{,}2 \mp 0{,}3 \cdot 10^{-9}$ sec. Dagegen ist die Helligkeit (Ausbeute) von Uranin in Wasser und Glycerin praktisch dieselbe. Gefunden wurden $\tau = 4{,}5$ für wässerige Lösung und $\tau = 4{,}4 \mp 0{,}4 \cdot 10^{-9}$ sec in Glycerin. Auch hier verlief also die Abklingungszeit parallel der Fluoreszenzhelligkeit [Ausbeute][1]).

Bekanntlich nimmt die Fluoreszenzhelligkeit mit Erhöhung der Konzentration ab. Danach war also zu erwarten, daß auch die Abklingungszeit abnehmen würde. Um das nachzuprüfen, wurde eine stark konzentrierte Lösung von Rhodamin B in Glycerin hergestellt. Die Konzentration wurde so hoch gewählt, daß die absolute Fluoreszenzhelligkeit und damit a fortiori die Ausbeute kleiner wurde als die von Rhodamin B mittlerer Konzentration in Wasser. Nun beträgt die Abklingungszeit von Rhodamin B in Glycerin, mittlere Konzentration, $\tau = 4{,}2$, in Wasser $\tau = 2{,}0 \cdot 10^{-9}$ sec. Für die stark konzentrierte Lösung wurden $\tau = 1{,}1 \mp 0{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec gefunden. Damit war einerseits der Einfluß der Konzentration auf die Abklingungszeit gezeigt und andererseits die Parallelität zwischen Fluoreszenzhelligkeit und Abklingungszeit noch einmal bestätigt.

[1]) F. Perrin hat die Vermutung ausgesprochen (Compt. Rend. **182**, 219, 1926), daß die Abklingungszeit $\tau = \tau_0 k$ sein könnte, wo k die Ausbeute und τ_0 die Zeit ist, die vorhanden wäre, wenn nur die Strahlung als Dämpfung wirken würde.

Außer der Fluoreszenzhelligkeit (Ausbeute) und Abklingungszeit gibt es noch eine andere Größe, die mit der Konzentration abnimmt: die Polarisation der Fluoreszenzstrahlung, wenn das Leuchten mit linear polarisiertem Lichte angeregt wird. Es schien interessant, den Verlauf dieser drei Kurven zu vergleichen. Da S. J. Wawilow[1]) unter anderen

Tabelle 1.

Konzentration g/cm³	Abklingungszeit sec
$26{,}3 \cdot 10^{-3}$	$0{,}4 \mp 0{,}4 \cdot 10^{-9}$
13,15	1,4
5,27	4,0
2,63	4,6
1,05	4,9
0,53	5,0

Fluorescein in Methylalkohol.

für Fluorescein in Methylalkohol die Fluoreszenzhelligkeit (Ausbeute) als Funktion der Konzentration gemessen hat, wurde für dieselbe Lösung die Abnahme der Abklingungszeit quantitativ verfolgt. Tabelle 1 gibt die erhaltenen Resultate an.

Die Lösung wurde folgendermaßen hergestellt: In 5,7 cm³ Methylalkohol wurden 0,15 g neutrales Fluorescein von Kahlbaum und ein Stück festes Ätznatron eingebracht und geschüttelt, bis die Lösung klar wurde. Dann wurde sie sofort dekantiert, um weiteres Auflösen von Ätznatron zu vermeiden. Diese stark konzentrierte Lösung wurde dann schrittweise mit Methylalkohol verdünnt. Die Punkte und die dick ausgezogene Kurve der Fig. 1. stellen das Resultat der Messungsreihe graphisch dar.

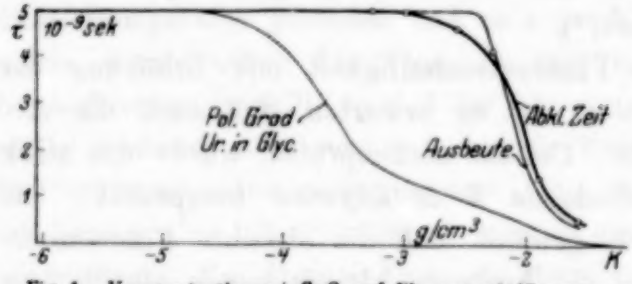


Fig. 1. Konzentrationseinfluß auf Fluoresceinlösungen.

Als Abszisse ist die Konzentration logarithmisch aufgetragen, als Ordinate die Abklingungszeit. Die dünn ausgezogene Kurve stellt die relative Fluoreszenzhelligkeit (Ausbeute) dar. Die Werte sind aus der Arbeit von Wawilow entnommen. Die Ordinaten sind so gewählt, daß die maximale Ausbeute gleich der maximalen Abklingungszeit wird. Die

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925.

Übereinstimmung ist auffallend gut, besonders wenn man berücksichtigt, daß die von Wawilow und von mir verwendeten Farbstoffe aus verschiedenen Quellen stammen. Die vorher gefundene Parallelität zwischen Abklingungszeit und Ausbeute ist damit auch quantitativ bewiesen.

Der Polarisationsgrad von Fluorescein in Methylalkohol ist bei jeder Konzentration praktisch Null. Zum Vergleich ist daher in Fig. 1 die Abhängigkeit der Polarisation von Fluorescein in Glycerin als Funktion der Konzentration aufgetragen[1]). Man sieht, daß die Abnahme des Polarisationsgrades bei viel kleineren Konzentrationen anfängt. Der Polarisationsgrad ist also empfindlicher als Ausbeute und Abklingungszeit gegen „Stöße" zwischen gelösten Farbstoffmolekülen. Die Polarisation fällt

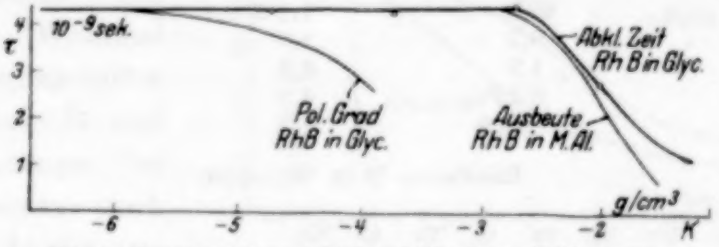


Fig. 2. Konzentrationseinfluß auf Rhodamin-B-Lösungen.

zunächst zunehmend rasch ab, bis man in die Konzentrationen kommt, wo die Abklingungszeit abzunehmen beginnt. Dort macht die Polarisationskurve eine Wendung und verläuft dann fast linear langsam nach Null. Das ist theoretisch sehr interessant. Eine Abnahme der Abklingungszeit muß, nach jeder theoretischen Vorstellung über den Vorgang in der Lösung, für sich allein eine Zunahme des Polarisationsgrades zur Folge haben. Ehe die „Stöße" die Abklingungszeit merklich vermindern, d. h. bei relativ kleinen Konzentrationen, haben sie aber schon eine starke Wirkung auf den Polarisationsgrad, so daß eine wirkliche Zunahme nicht beobachtet werden kann. In dem Gebiet, wo die Abklingungszeit zu fallen anfängt, muß hingegen der Polarisationsgrad langsamer abnehmen. Das zeigt Fig. 1 sehr deutlich.

Es wurde auch für Rhodamin B in Glycerin eine Konzentrationsreihe gemessen. Tabelle 2 gibt die erhaltenen Resultate an. Fig. 2 stellt den Verlauf der Abklingungszeit als Funktion der Konzentration graphisch dar. Die Kurve links unten stellt den Verlauf des Polarisationsgrades dar. Die Werte sind aus einer Arbeit von W. L. Lewschin[2]) ent-

[1]) Diese Kurve ist der Arbeit von E. Gaviola und Peter Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924, entnommen.

[2]) W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **26**, 274, 1924.

nommen Da für Rhodamin B in Glycerin keine Messung der Ausbeute als Funktion der Konzentration vorliegt, habe ich zum Vergleich die Kurve für die Ausbeute von Rhodamin B in Methylalkohol aufgetragen. Die Werte stammen aus der Arbeit von Wawilow. Dieser Vergleich ist insofern berechtigt, als das Verhalten von Glycerin und Methylalkohollösungen in bezug auf Ausbeute und Abklingungszeit im allgemeinen sehr ähnlich ist.

Tabelle 2.

Konzentration g/cm³	Abklingungszeit sec
$48{,}3 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \mp 0{,}4 \cdot 10^{-9}$
9,7	2,7
1,9	4,3
0,19	4,2
0.019	4,3

Rhodamin B in Glycerin.

Tabelle 3.

	Konzentration g/cm³	Temperatur Grad	Abklingungszeit sec
Rhodamin B in Glycerin	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$	20	$4{,}2 \mp 0{,}4 \cdot 10^{-9}$
	1,9	66	4,0
	1,9	102	3,1
	1,9	108	2,5
	1,9	140	1,7
	1,9	156	1,5
	1,9	172	1,4
	$1{,}9 \cdot 10^{-5}$	34	4,1
	1,9	118	2,6
	1,9	170	1,6
Fluorescein in Glycerin	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	17	$4{,}4 \mp 0{,}4 \cdot 10^{-9}$
	2	102	4,5
	2	152	4,3
	2	158	4,6
	2	175	4,3
	2	187	4,1
	2	191	4,7
Rhodulin orange in Glycerin	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	17	$4{,}4 \mp 0{,}4 \cdot 10^{-9}$
	2	25	4,5
	2	61	3,3
	2	103	1,7
	2	130	1,3
	2	171	0,9

Die Punkte und die dick ausgezogene Kurve beziehen sich auf Abklingungszeit, die dünn ausgezogene Kurve auf Ausbeute und der Kurvenanfang links auf Polarisation. Man sieht auch hier, daß Abklingungszeit und Ausbeute bei derselben Konzentration ziemlich parallel abfallen, daß dagegen der Polarisationsgrad bei viel kleineren Konzentrationen abzufallen beginnt.

Der Einfluß der Temperatur auf die Abklingungszeit wurde quantitativ verfolgt. Tabelle 3 und Fig. 3 geben die erhaltenen Resultate für Glycerinlösungen von Fluorescein, Rhodamin B und Rhodulin orange.

Fig. 3 zeigt sehr deutlich das eigentümliche Verhalten von Fluorescein. Während die Abklingungszeiten von Rhodamin B und Rhodulin orange bei hoher Temperatur stark abfallen, bleibt die von Fluorescein praktisch konstant bis zur Siedetemperatur des Glycerins. Dieser Gegensatz ist sichtbar auch für die Fluoreszenzhelligkeit vorhanden. Leider liegen für die Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur keine Messungen vor.

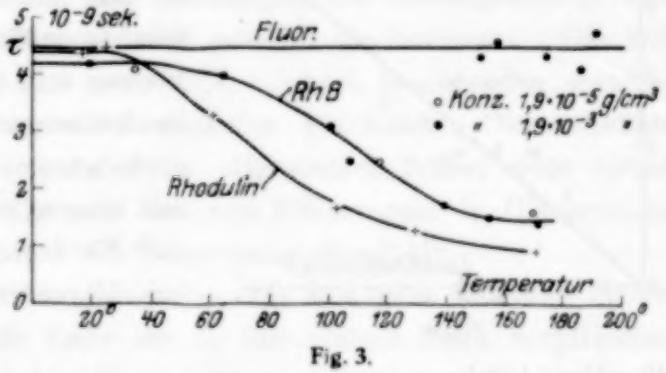


Fig. 3.

Die Abnahme der Abklingungszeit mit der Temperatur kann auf zwei verschiedene Weisen gedeutet werden: Die „Stöße" von gelösten Molekülen untereinander vermindern die Abklingungszeit (Konzentrationseinfluß), wie wir vorher gesehen haben. Nun könnte eine Erhöhung der Temperatur die Beweglichkeit der gelösten Moleküle steigern und somit die Zahl dieser Stöße vermehren. In diesem Falle würde die Wirkung von Konzentration und Temperatur im Grunde gleichartig sein: Erhöhung der Anzahl von Zusammenstößen der gelösten Moleküle untereinander. Anderseits könnte es so sein, daß eine Erhöhung der Temperatur die Wirksamkeit der Stöße zwischen gelösten Molekülen und Molekülen des Lösungsmittels steigern würde. Wenn die erste Annahme zutreffen würde, müßte der Temperatureinfluß konzentrationsabhängig, andernfalls konzentrationsunabhängig sein. Um das zu entscheiden, wurden für Rhodamin B in Glycerin zwei Temperaturreihen gemessen bei Konzentrationen, die wie 1 zu 100 waren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Fig. 3 bereits angegeben. Die Punkte mit Kreis herum sind bei großer, die Kreise bei 100 mal kleinerer Konzentration gemessen. Man

sieht, daß beide Messungsreihen auf dieselbe Kurve fallen. Der Temperatureinfluß ist also konzentrationsunabhängig. Sowohl die Stöße gelöster Moleküllösungsmittel als die Stöße von gelösten Molekülen untereinander bewirken Abnahme der Abklingungszeit und der Helligkeit. Es taucht die Frage auf, warum die Stöße mit dem Lösungsmittel bei Zimmertemperatur nicht wirksam sind. Nun gibt es viele Farbstoffe, bei denen die Ausbeute (Fluoreszenzhelligkeit) bei jeder Konzentration schon bei Zimmertemperatur sehr klein ist. Sollten hier die Stöße mit dem Lösungsmittel für die kleine Ausbeute verantwortlich sein, so müßte die Abklingungszeit auch kleiner sein als die Abklingungszeit, die sie haben würden, wenn die Ausbeute groß wäre. Diese letzte Abklingungszeit kennen wir aber nicht. Fig. 3 zeigt, daß die drei gemessenen Farbstoffe, die bei Zimmertemperatur eine Ausbeute von etwa 0,70 zeigen, auch ungefähr dieselbe Abklingungszeit besitzen. Wir können nun verallgemeinern und annehmen, daß alle Farbstoffe in allen Lösungsmitteln, soweit sie eine Ausbeute von der Größenordnung 1 zeigen, eine Abklingungszeit von der Größenordnung $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$ sec besitzen. Dann müßten die schwach leuchtenden Substanzen alle eine kleinere Abklingungszeit als $5 \cdot 10^{-9}$ sec aufweisen.

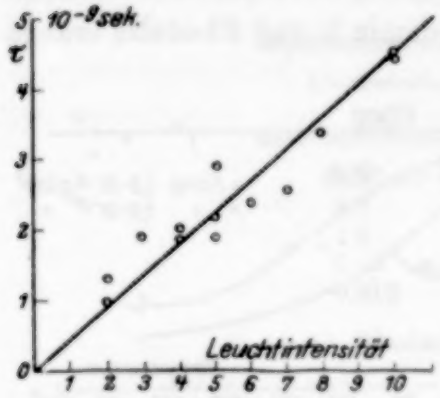


Fig. 4.

Tabelle 4.

Farbstoff	In Wasser		In Glycerin		In Methylalkohol	
	τ	Int.	τ	Int.	τ	Int.
Erythrosin	1,8	4	2,4	6	2,6	7
Tetrajodfluor. Na	1,0	2	2,0	4	2,2	5
Eosin 5 B	1,9	5	—	—	3,4	8
Uranylsulfat	—	—	—	—	1,3	2
Uranin	4,5	10	4,4	10	—	—
Uranylsulfat in Schwefelsäure					1,9	3
Chinisarin in Pentan					2,9	5

Es wurden nun die Abklingungszeiten von einigen schwächer leuchtenden Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Die Fluoreszenzhelligkeiten wurden grob geschätzt. Tabelle 4 gibt die Ergebnisse an.

Wenn man nun als Abszisse die grob geschätzten Ausbeuten, als Ordinate die gemessenen Abklingungszeiten aufträgt, erhält man die Punkte der Fig. 4. Man sieht, daß sie sich durch eine durch den Nullpunkt gehende Gerade gut darstellen lassen[1]).

Das berechtigt einigermaßen folgenden Schluß zu ziehen: Die Abklingungszeit von Farbstoffen in flüssigen Lösungsmitteln ist proportional der Ausbeute derselben Lösungen. Ist die Ausbeute von der Größenordnung 1, so beträgt die Abklingungszeit etwa $\tau = 5 \cdot 10^{-9}$ sec. Sowohl Stöße der gelösten Farbstoffmoleküle untereinander als Stöße der gelösten Farbstoffmoleküle mit den Molekülen des Lösungsmittels vermindern die Abklingungszeit und damit parallel die Ausbeute. Die hell fluoreszierenden Farbstoffe sind mehr, die schwach leuchtenden weniger gegen Stöße mit den Lösungsmittelmolekülen geschützt. Dieser Schutz wird bei Erhöhung der Temperatur im allgemeinen früher oder später durchbrochen. Es gibt Fälle, wie der von Fluorescein in Glycerin, in denen dieser Schutz auch bis 190° Temperatur standhält.

Herrn Prof. Peter Pringsheim bin ich für seine ständige Unterstützung und sein dauerndes Interesse zu besonderem Dank verpflichtet. Der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik gebührt mein Dank für die Gewährung von Mitteln zur Anschaffung eines Teiles der nötigen Instrumente.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, März 1927.

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig, zu bemerken, daß die Ausbeuten vor der Messung der Abklingungszeiten durch Vergleich zwischen ungefähr gleich stark absorbierenden Lösungen geschätzt wurden.

Die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Zahl der Kathodenelektronen.

Zweite Mitteilung.

Von **D. Nasledow** und **P. Scharawsky** in Kiew.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1927.)

In vorliegender Arbeit wird die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien der K-Serie von Mo, Pd und Ag von der Anzahl der Kathodenelektronen untersucht. Als Maß der Anzahl der Kathodenelektronen wurde die Stärke des die Röntgenröhre durchfließenden Stromes angenommen. Die Arbeit stellt die Fortsetzung der Mitteilung dar, welche in dieser Zeitschrift früher erschienen ist und sich mit der Abhängigkeit der Intensität der Linien Cu $K\alpha$ und Cu $K\beta$ von der Anzahl der Kathodenelektronen befaßt hat. Es hat sich ergeben, daß die Proportionalität zwischen der Intensität der Linien Mo $K\alpha$, Mo $K\beta$, Pd $K\alpha$, Pd $K\beta$, Ag $K\alpha$ und der Stromstärke nur bis 6 mA bestehen bleibt. Hier hört die Proportionalität auf, doch bleibt eine lineare Gesetzmäßigkeit bestehen. Der Übergangspunkt ist unabhängig von der Spannung an der Röhre, er ist aber, wie es scheint, mit der Atomnummer des Antikathodenelements verbunden.

Einleitung. In der vorhergehenden Mitteilung[1]) haben die Verfasser über ihre Ergebnisse beim Studium der Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien des Kupfers von der Anzahl der Kathodenelektronen berichtet. Als Maß der letzteren wurde dabei die Stromstärke an der Röntgenröhre betrachtet. Es wurde festgestellt, daß die Intensität der Linien Cu $K\alpha$ und Cu $K\beta$ nur bis 4 mA proportional der Stromstärke wächst. Dann hört die Proportionalität zwischen diesen zwei Größen auf, eine lineare Gesetzmäßigkeit bleibt aber bestehen. Die Lage des Übergangspunktes ist unabhängig von der Spannung an der Röhre, wie es in derselben Arbeit festgestellt wurde. Dabei kamen Stromstärken von 1 bis 9 mA zur Anwendung. Aus technischen Gründen ließ sich die Stromstärke nicht weiter vergrößern; die weitere Abhängigkeit konnte deswegen nicht untersucht werden. Dies Ergebnis steht nicht in Widerspruch mit den bisherigen Untersuchungen über diese Frage. So maß A. Dauvillier[2]) in einer seiner Arbeiten die Intensität des kontinuierlichen Spektrums bei gleicher Spannung an der Röhre (48 kV), jedoch bei verschiedenen Stromstärken, namentlich bei 0,45 mA und bei 1,15 mA.

---

[1]) ZS. f. Phys. **41**, 155, 1927.

[2]) R. Ledoux-Lebard et A. Dauvillier, La physique des Rayons X, S. 26, 1921.

Es ließ sich dabei eine genaue Proportionalität zwischen der Intensität und der Stromstärke an der Röhre feststellen. Ferner bestimmte Behnken[1]) die Abhängigkeit der Intensität der einzelnen Wellenlängen λ des kontinuierlichen Röntgenspektrums von der Stromstärke an der Röhre. Diese Messungen wurden unternommen im Hinblick auf die Überlegungen von Lilienfeld über die Änderungen im Brennfleck bei wachsender Stromstärke. Zu diesem Zwecke änderte Behnken die Stromstärke von 1 bis 6 mA und maß dabei sowohl die Intensität in dem gegebenen Bezirk des kontinuierlichen Spektrums als auch die Dimensionen des Brennflecks. Es ergab sich eine Proportionalität zwischen der Intensität und der Stromstärke; bezüglich des Brennflecks ließen sich keine Änderungen feststellen.

Auf Grund dieser Arbeiten kann also nichts darüber ausgesagt werden, wie sich die Intensität der Röntgenspektrallinien mit der Stromstärke ändern muß, wenn letztere verhältnismäßig hohe Werte erreicht. Zur Klärung der Fragen, die von den Verfassern in der ersten Mitteilung behandelt wurden, unternahmen sie nun eine Reihe von Messungen mit verschiedenen Antikathoden (Mo, Pd und Ag). Die Elemente, deren charakteristische Strahlungen untersucht wurden, stehen also hinsichtlich der Ordnungszahl im periodischen System ziemlich nahe beieinander (ihre Atomnummern sind 42, 46 und 47). Die Messungsresultate sind weiter unten angeführt.

Apparatur und Versuchsschema. Die stromversorgende Apparatur blieb dieselbe, den Hochspannungstransformator ausgenommen: diesmal wurde ein Sektionsöltransformator der Firma Siemens & Halske benutzt. Dadurch wurde die Möglichkeit erreicht, die Spannung an der Röhre zu variieren. Als Milliamperemeter zur Messung der Stromstärke in der Röntgenröhre wurde diesmal ein Instrument von Siemens & Halske mit einer Skale 0 bis 5, 0 bis 10 und 0 bis 15 Milliampere verwendet, wodurch Messungen der Stromstärke in einem größeren Bereich und mit höherer Genauigkeit ermöglicht wurden. Die ganze Methodik der Messungen blieb ungeändert. Die Spektra der entsprechenden Elemente wurden mittels des Ionisationsverfahrens erhalten. Der Ionisationsstrom wurde mittels eines Wilsonschen Elektrometers mit Goldblättchen gemessen. Die Stärke des Ionisationsstromes betrachteten wir als das Maß der Intensität der entsprechenden Spektrallinie. Die Spannung an der Röhre wurde mittels einer Kugelfunkenstrecke gemessen; in dieser Hinsicht

[1]) ZS. f. Phys. **3**, 48, 1920.

wurde eine bedeutend größere Genauigkeit im Vergleich zu den vorhergehenden Beobachtungen erreicht. Sonst fanden keine Änderungen in der Apparatur und dem Schema statt.

Messungsresultate.

a) Untersuchungen mit Mo. Als Strahlungsquelle diente eine Röntgenröhre der Firma Müller vom Typus „Media" mit Wasserkühlung und Molybdänantikathode. Die Röhren von diesem Typus sind äußerst bequem, da sie verhältnismäßig große Belastungen vertragen. Zunächst wurde mittels der Ionisationsmethode das K-Spektrum des Mo erhalten, dann wurde die Lage des Kristalls und der Kammer entsprechend den einzelnen Spektrallinien geändert.

Die folgende Tabelle enthält die Messungsresultate mit Mo $K\alpha$. In der Tabelle sind die Zeiten in Sekunden angegeben, die nötig sind, damit das Blättchen des Elektrometers um die gleiche Anzahl der Skalenteile im Mikroskop ausschlägt. Die vorletzte Spalte enthält die Mittelwerte aller Messungen. Da aber als Maß des Ionisationsstromes eine dieser Zeit umgekehrt proportionale Größe dient, werden in der letzten Spalte der Tabelle dem Ionisationsstrom proportionale Zahlen angegeben, die also auch der Intensität der untersuchten Spektrallinie proportional sind. Die Stromstärke wurde dabei in den Grenzen von 2 bis 13,8 mA geändert. Die Spannung an der Röhre betrug 51,5 kV (max).

Tabelle 1. $V = 51{,}5$ kV (max). Mo $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
2	153,6	147,5	144,2	—	—	—	—	—	148,4	0,67
3	79,0	86,2	87,8	91,2	—	—	—	—	86,1	1,16
4	65,6	63,6	64,8	65,0	—	—	—	—	64,8	1,54
5	50,4	51,6	51,6	56,4	50,6	—	—	—	52,1	1,92
6	44,0	43,6	44,4	43,2	43,6	42,0	—	—	43,5	2,30
7	41,2	40,4	40,6	41,8	40,5	41,6	40,4	—	40,9	2,44
8	35,6	35,0	36,3	35,2	34,5	37,2	35,0	—	35,5	2,82
9	31,0	31,2	32,4	33,3	31,6	33,6	31,3	34,2	32,3	3,10
10,2	30,1	29,0	28,8	29,2	29,6	29,6	—	—	29,4	3,40
12	25,2	26,1	25,5	25,8	26,4	27,2	26,2	—	26,1	3,83
13,8	24,6	24,0	24,0	23,8	23,8	24,0	—	—	23,9	4,18

Wenn wir nun in einem rechtwinkligen Koordinatensystem längs der Abszissenachse die Stärke des die Röntgenröhre durchfließenden Stromes, längs der Ordinatenachse die Zahlen der letzten Spalte dieser Tabelle auftragen, so erhalten wir die Kurve der Fig. 1. Man erkennt,

daß bei der gegebenen Spannung eine Proportionalität zwischen der Intensität von Mo $K\alpha$ und der Stromstärke nur bis 6 mA stattfindet; ferner hört die Proportionalität auf, eine lineare Gesetzmäßigkeit bleibt aber bestehen. Die Gerade weist einen Knick auf in dem Punkte, dessen Abszisse 6 mA entspricht.

In der vorhergehenden Untersuchung derselben Frage an Kupfer sind die Verfasser zu dem Schlusse gekommen, daß die Lage dieses Wendepunkts von der Spannung an der Röhre unabhängig ist; eine analoge Frage wurde deswegen auch beim Studium des Mo untersucht. Zu diesem Zwecke wurde die Spannung an der Röhre geändert.

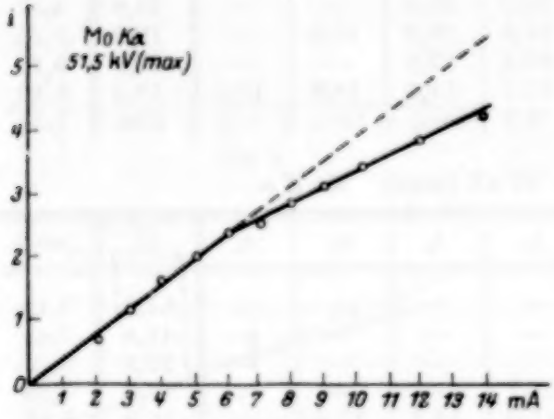


Fig. 1.

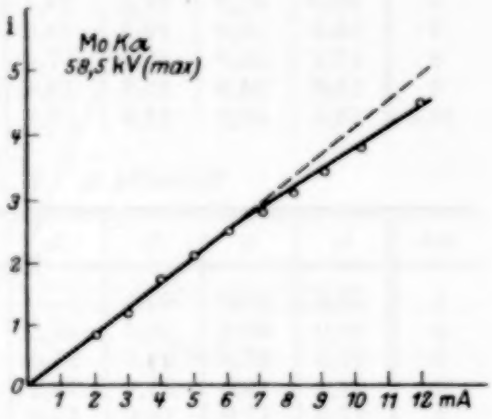


Fig. 2.

In der Tabelle 2 sind die Resultate der Messungen der Intensität von Mo $K\alpha$ bei Stromstärken von 2 bis 12 mA und bei der Spannung gleich 58,5 kV (max) aufgeführt.

Tabelle 2. $V = 58{,}5$ kV (max). Mo $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
2	121,0	116,2	110,2	116,4	—	—	—	—	116,0	0,86
3	75,4	79,6	78,2	77,4	78,8	—	—	—	77,9	1,28
4	56,0	56,8	57,4	59,0	57,4	—	—	—	57,3	1,75
5	45,5	45,4	47,5	46,0	45,6	—	—	—	46,0	2,17
6	38,5	38,4	40,0	38,8	38,8	—	—	—	38,9	2,57
7	34,0	36,0	34,6	34,0	35,5	35,6	35,8	—	35,1	2,85
8	30,0	32,4	32,2	31,6	30,5	31,0	32,2	—	31,4	3,19
9	27,4	27,4	27,9	29,0	27,4	28,7	28,2	29,2	28,2	3,55
10,2	25,3	24,4	25,6	25,4	24,6	26,0	26,0	24,8	25,3	3,95
12	20,8	21,4	21,8	21,8	21,0	22,6	21,9	20,5	21,5	4,65

Die Zahlen dieser Tabelle ergeben die Kurve der Fig. 2 (entsprechend der Kurve in der Fig. 1). Die Lage des Wendepunktes ist dieselbe geblieben.

Die nachstehenden Tabellen 3 und 4 enthalten die Messungsresultate bei höheren Spannungen, namentlich bei 68,5 kV (max) und bei 83 kV (max). Im ersteren Fall wurde die Stromstärke von 1 bis 10,2 mA, im letzteren von 1 bis 9 mA geändert.

Tabelle 3. $V = 68{,}5$ kV (max). Mo $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
1	136,0	152,4	147,4	142,2	—	—	—	—	144,0	0,69
2	64,0	67,4	63,2	64,2	67,3	—	—	—	65,2	1,53
3	40,0	45,4	41,0	42,4	41,8	—	—	—	42,1	2,37
4	31,2	29,8	33,1	33,4	31,8	—	—	—	31,9	3,13
5	27,2	29,4	29,8	29,1	26,8	28,1	—	—	28,4	3,52
6	22,0	21,7	21,4	22,4	22,0	21,8	—	—	21,9	4,57
7	18,3	19,2	19,3	19,0	19,6	19,2	18,5	—	19,0	5,26
8	17,1	16,9	17,7	17,4	16,8	17,6	—	—	17,3	5,78
9	15,8	14,8	15,8	15,4	15,9	14,4	14,8	16,3	15,4	6,49
10,2	13,4	13,8	13,6	13,8	13,6	—	—	—	13,6	7,35

Tabelle 4. $V = 83$ kV (max). Mo $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
1	86,6	90,0	85,0	—	—	—	—	—	87,2	1,15
2	40,0	40,9	42,2	42,5	—	—	—	—	41,4	2,41
3	27,5	27,0	28,7	27,0	—	—	—	—	27,3	3,66
4	22,2	19,6	21,1	21,2	21,7	—	—	—	21,0	4,76
5	17,0	17,0	16,0	15,8	17,0	18,2	17,4	—	16,9	5,92
6	14,2	14,0	14,8	14,0	13,8	13,8	14,8	—	14,2	7,04
7	13,0	12,0	12,5	12,4	12,0	13,0	—	—	12,5	8,00
8	11,5	11,6	11,2	11,6	11,4	—	—	—	11,5	8,70
9	9,8	9,3	10,2	10,2	10,0	—	—	—	9,9	10,10

Die diesen Spannungen entsprechenden Kurven sind in den Fig. 3 und 4 dargestellt. Der Wendepunkt entspricht wie früher 6 mA.

Im folgenden gehen wir zur Untersuchung der Mo $K\beta$ über.

Die Tabelle 5 enthält die Messungsresultate bei 61,5 kV (max) Spannung der Röhre.

Tabelle 5. $V = 61{,}5$ kV (max). Mo $K\beta$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
2	257,4	260,2	—	—	—	—	—	—	258,8	0,39
3	175,4	160,0	163,6	—	—	—	—	—	166,3	0,60
4	131,2	121,2	125,0	—	—	—	—	—	125,8	0,79
5	101,2	98,2	95,4	100,4	—	—	—	—	98,8	1,01
6	83,6	82,5	84,4	85,0	—	—	—	—	83,9	1,19
7	75,2	75,4	73,5	73,0	72,0	78,0	—	—	74,5	1,34
8	64,4	67,5	67,5	64,5	69,0	65,0	64,5	—	66,1	1,51
9	61,5	61,0	61,5	61,0	60,0	—	—	—	61,0	1,64
10,2	52,0	55,0	53,5	52,0	53,0	53,8	—	—	53,2	1,88
12	47,0	50,5	47,0	45,8	47,8	—	—	—	47,6	2,10

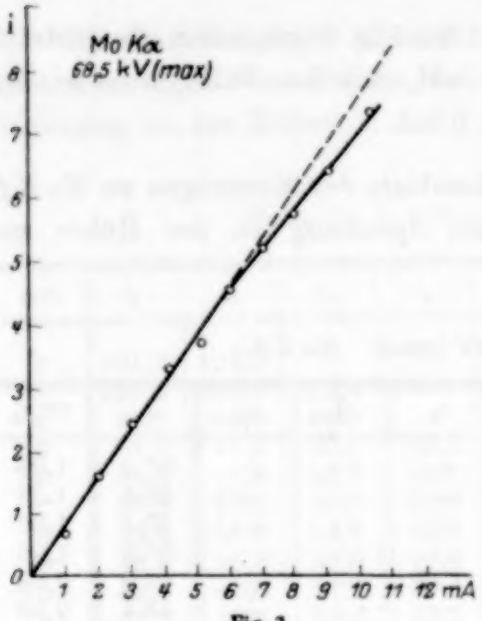


Fig. 3.

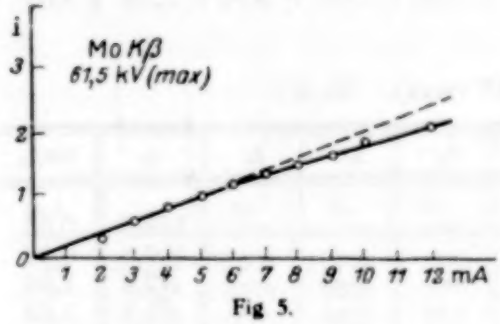


Fig. 5.

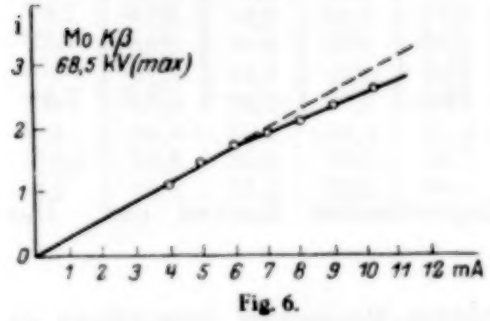


Fig. 6.

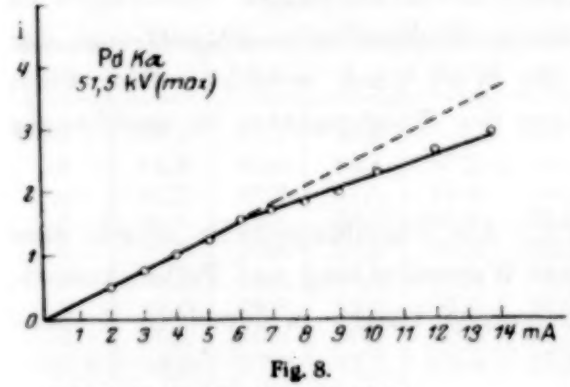


Fig. 8.

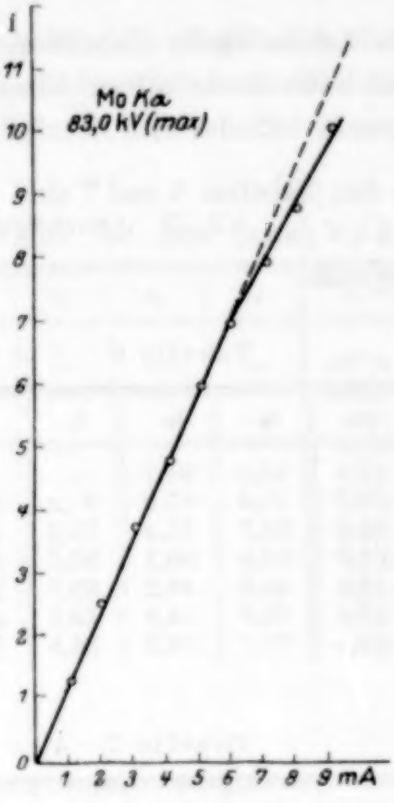


Fig. 4.

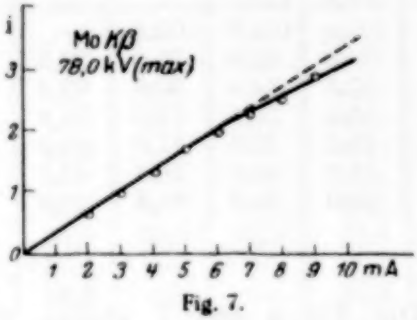


Fig. 7.

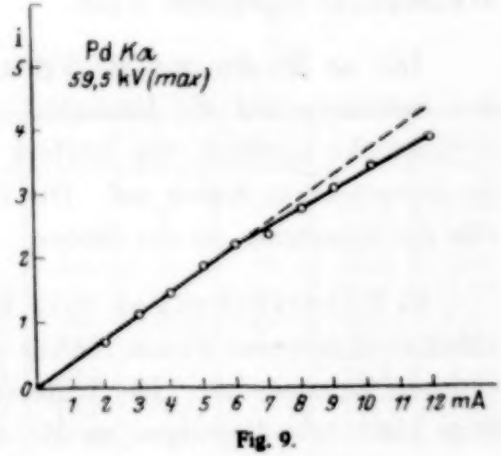


Fig. 9.

Die Zahlen dieser Tabelle sind in der Fig. 5 graphisch dargestellt. Die Kurve weist denselben Charakter auf, wie im Falle Mo $K\alpha$: der Wendepunkt befindet sich ebenfalls bei 6 mA.

In den Tabellen 6 und 7 sind die Resultate der Messungen an Mo $K\beta$ bei 68,5 kV (max) und bei 78 kV (max) Spannung an der Röhre zusammengefaßt.

Tabelle 6. $V = 68{,}5$ kV (max). Mo $K\beta$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
4	92,4	90,0	94,7	—	—	—	—	—	92,4	1,08
5	68,7	71,4	67,2	67,2	—	—	—	—	68,6	1,46
6	62,2	59,7	62,4	57,2	—	—	—	—	60,4	1,66
7	51,8	50,4	50,7	50,7	—	—	—	—	50,9	1,96
8	47,2	45,2	48,2	45,7	47,8	47,8	—	—	47,0	2,13
9	43,4	41,8	44,8	43,2	44,0	—	—	—	43,4	2,30
10,2	38,5	39,7	38,5	36,8	36,7	—	—	—	38,0	2,63

Tabelle 7. $V = 78$ kV (max). Mo $K\beta$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
2	168,5	150,8	—	—	—	—	—	—	159,7	0,63
3	105,4	104,6	100,6	—	—	—	—	—	103,5	0,97
4	76,2	80,0	76,0	76,5	—	—	—	—	77,2	1,30
5	57,8	64,4	60,6	63,4	60,5	—	—	—	61,3	1,63
6	53,2	55,4	52,6	54,6	52,4	—	—	—	53,6	1,87
7	45,6	43,0	47,0	45,0	44,8	44,6	—	—	45,0	2,22
8	42,0	40,0	39,4	40,6	42,6	41,2	—	—	41,0	2,44
9	34,0	34,0	35,8	35,6	35,4	36,4	—	—	35,2	2,84

Die Fig. 6 und 7 stellen die entsprechenden Kurven dar. Der Wendepunkt entspricht 6 mA.

Die an Mo $K\alpha$ und Mo $K\beta$ ausgeführten Messungen berechtigen zu dem Schlusse, daß die Intensität dieser Spektrallinien proportional der Stromstärke ansteigt, bis letztere den Wert 6 mA erreicht. Hier weist die Gerade einen Knick auf. Die Lage des Wendepunktes ist unabhängig von der Spannung an der Röhre.

b) Untersuchungen mit Pd. Als Strahlungsquelle wurde eine „Media"-Röhre der Firma Müller mit Wasserkühlung und Palladiumantikathode angewendet. Die Untersuchungen fanden in derselben Reihenfolge statt, wie diejenigen an Mo.

Die Tabellen 8, 9, 10 und 11 enthalten die Ergebnisse der Intensitätsmessungen von Pd $K\alpha$ bei 51,5, 59,5, 68,5 und 80,5 kV (max) Spannung an der Röhre.

Tabelle 8. $V = 51{,}5$ kV (max). Pd $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
2	201,2	194,0	—	—	—	—	—	—	197,6	0,51
3	128,2	127,2	123,4	—	—	—	—	—	126,3	0,79
4	92,2	92,6	98,6	—	—	—	—	—	94,5	1,06
5	81,4	79,2	78,6	82,2	—	—	—	—	80,4	1,24
6	63,6	62,5	62,8	61,5	—	—	—	—	62,6	1,60
7	57,2	56,6	58,0	57,0	58,2	—	—	—	57,4	1,74
8	53,2	53,6	54,0	52,2	54,4	—	—	—	53,5	1,87
9	48,6	46,5	49,0	48,4	47,0	—	—	—	47,9	2,09
10,2	42,8	44,6	41,8	43,4	42,2	—	—	—	43,0	2,33
12	37,2	38,6	38,0	37,2	36,6	—	—	—	37,5	2,67
13,8	33,2	34,4	34,4	35,2	33,2	—	—	—	34,1	2,93

Tabelle 9. $V = 59{,}5$ kV (max). Pd $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
2	140,8	135,4	135,4	—	—	—	—	—	137,2	0,73
3	90,8	87,4	93,9	—	—	—	—	—	90,7	1,10
4	65,8	69,2	68,3	70,1	—	—	—	—	68,4	1,46
5	54,6	54,8	51,7	57,8	55,5	—	—	—	54,9	1,82
6	45,0	46,4	47,4	47,4	45,2	44,6	—	—	46,0	2,17
7	41,5	42,8	42,4	41,4	41,4	—	—	—	41,9	2,39
8	36,0	36,0	37,1	35,3	36,0	36,7	—	—	36,2	2,76
9	30,4	32,8	33,4	32,8	33,4	32,6	30,8	32,8	32,4	3,09
10,2	28,8	29,2	28,2	28,2	28,0	30,4	—	—	28,8	3,47
12	26,1	25,0	25,8	24,0	25,8	25,6	—	—	25,4	3,93

Tabelle 10. $V = 68{,}5$ kV (max). Pd $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
2	87,2	84,2	78,6	—	—	—	—	—	83,3	1,20
3	54,2	55,0	54,4	53,3	—	—	—	—	54,2	1,85
4	42,2	42,8	41,4	41,4	—	—	—	—	41,9	2,39
5	33,2	32,5	32,2	33,6	33,8	—	—	—	33,1	3,02
6	27,5	28,4	27,6	27,4	26,5	—	—	—	27,5	3,64
7	24,0	24,8	24,4	24,7	24,0	24,2	—	—	24,4	4,10
8	22,0	22,8	22,6	21,8	22,0	22,3	—	—	22,3	4,48
9	20,1	20,8	20,1	19,3	20,6	19,8	20,5	—	20,2	4,95
10,2	18,0	17,7	17,7	17,4	17,8	17,5	—	—	17,7	5,65

Tabelle 11. $V = 80{,}5$ kV (max). Pd $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
2	69,8	65,0	66,3	69,4	—	—	—	—	67,6	1,48
3	43,4	44,0	45,0	45,4	—	—	—	—	44,5	2,25
4	32,8	31,8	36,0	34,4	34,2	—	—	—	33,8	2,96
5	26,4	25,2	26,4	27,3	26,2	—	—	—	26,3	3,80
6	23,8	21,8	22,0	21,2	22,7	22,1	—	—	22,3	4,48
7	20,4	19,8	21,0	19,2	19,8	19,8	—	—	20,0	5,00
8	18,0	17,7	17,6	17,7	18,4	18,0	—	—	17,9	5,59
9	16,0	15,8	16,6	16,3	15,8	17,3	—	—	16,3	6,13

Die Fig. 8, 9, 10 und 11 enthalten die entsprechenden Kurven.

Man erkennt, daß an Pd $K\alpha$ dieselbe Erscheinung auftritt, wie im Falle von Mo $K\alpha$ und Mo $K\beta$, insbesondere der Knick in der Geraden in dem Punkte, der 6 mA entspricht.

In den Tabellen 12, 13 und 14 sind endlich die Ergebnisse mit Pd $K\beta$ bei den Spannungen 50,5, 68,0 und 80,5 kV (max) zusammengestellt.

Tabelle 12. $V = 59{,}5$ kV (max). Pd $K\beta$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
3	195,4	190,8	182,2	—	—	—	—	—	189,5	0,53
4	137,2	133,0	143,8	—	—	—	—	—	138,0	0,72
5	119,2	114,2	113,4	—	—	—	—	—	115,6	0,87
6	98,8	94,6	99,5	93,8	—	—	—	—	96,7	1,03
7	89,9	84,8	84,0	85,5	—	—	—	—	86,1	1,16
8	76,2	73,0	78,8	74,0	—	—	—	—	75,5	1,32
9	69,4	65,6	66,2	64,0	67,2	—	—	—	66,5	1,50
10,2	56,4	58,6	58,2	60,0	—	—	—	—	58,3	1,72
12	50,6	53,4	49,0	50,8	55,4	—	—	—	51,8	1,93

Tabelle 13. $V = 68$ kV (max). Pd $K\beta$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
3	99,0	105,0	106,8	105,2	—	—	—	—	104,0	0,96
4	80,0	85,2	84,4	82,5	—	—	—	—	83,0	1,20
5	62,3	65,2	64,6	62,8	—	—	—	—	63,7	1,57
6	52,5	52,4	53,4	52,5	51,0	—	—	—	52,4	1,91
7	46,0	45,5	44,4	47,5	49,2	45,5	—	—	46,4	2,15
8	42,4	41,4	41,0	41,0	41,8	40,4	—	—	41,3	2,42
9	38,0	38,8	40,0	36,8	39,6	37,4	—	—	38,5	2,60
10,2	35,4	33,4	33,4	33,0	32,4	33,0	35,4	—	33,7	2,97

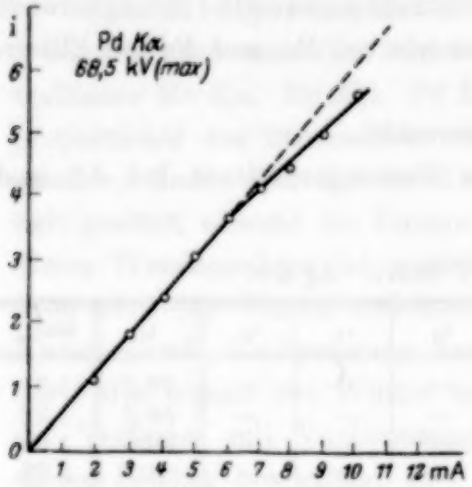


Fig. 10.

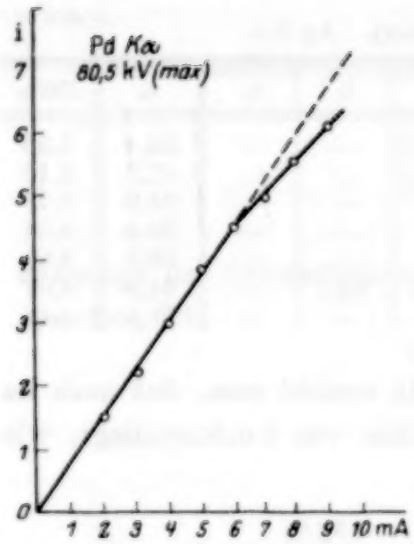


Fig. 11.

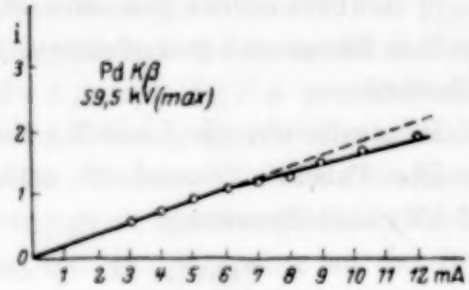


Fig. 12.

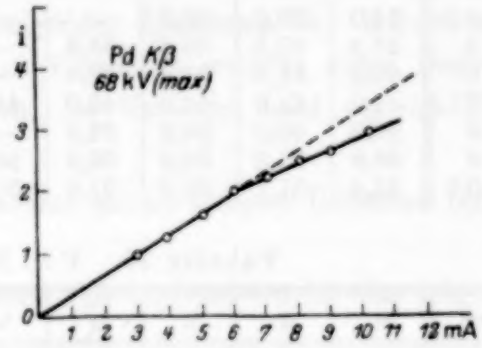


Fig. 13.

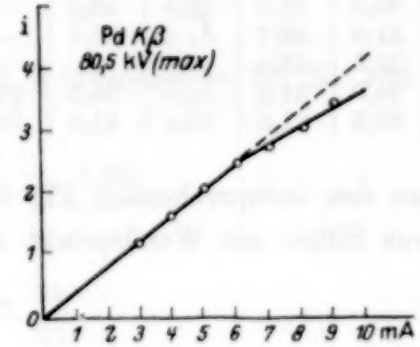


Fig. 14.

Tabelle 14. $V = 80{,}5$ kV (max). Pd $K\beta$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_9	t_{10}	t_{11}	t_{12}	t_{13}	t_{14}	t_0	$100/t_0$
3	72,4	72,4	82,2	70,5	79,8	78,8	76,4	84,0	78,4	—	—	—	—	—	77,3	1,29
4	56,2	59,2	61,8	59,6	55,2	58,2	58,4	58,6	61,7	—	—	—	—	—	58,8	1,70
5	49,8	49,0	49,8	47,2	48,6	46,2	46,5	50,2	47,2	50,4	45,8	43,5	49,0	48,2	47,9	2,09
6	42,8	42,6	42,0	39,0	39,8	36,4	40,4	38,0	40,2	38,8	40,2	—	—	—	40,0	2,50
7	37,2	39,2	38,2	35,0	36,4	34,8	34,6	36,2	36,6	37,7	34,6	—	—	—	36,4	2,75
8	32,8	31,9	32,0	30,6	31,0	32,2	31,6	31,2	33,2	32,4	30,6	—	—	—	31,8	3,14
9	26,4	28,0	28,2	27,4	27,4	28,5	28,0	26,4	27,8	27,4	29,6	28,0	—	—	27,8	3,60

Entsprechende Kurven in den Fig. 12, 13 und 14.

c) Untersuchungen mit Ag. Strahlungsquelle: Röntgenröhre derselben Firma und von gleichem Typus wie bei Mo und Pd mit Silberantikathode.

Es wurde nur die Linie Ag $K\alpha$ untersucht.

Die Tabellen 15 und 16 enthalten Messungsresultate bei 52 und 59,5 kV (max) Spannung.

Tabelle 15. $V = 52$ kV (max). Ag $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
4	74,0	76,2	78,8	—	—	—	—	—	76,3	1,31
5	57,2	57,4	59,4	58,8	—	—	—	—	58,2	1,72
6	50,2	51,6	51,4	48,6	—	—	—	—	50,5	1,98
7	44,9	44,6	44,0	43,0	44,4	—	—	—	44,2	2,26
8	39,0	40,0	39,6	39,6	—	—	—	—	39,6	2,53
9	36,2	35,0	34,9	35,3	36,7	—	—	—	35,6	2,81
10,2	31,4	31,7	31,4	31,0	30,0	—	—	—	31,1	3,21

Tabelle 16. $V = 59{,}5$ kV (max). Ag $K\alpha$.

mA	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6	t_7	t_8	t_0	$100/t_0$
3	63,2	68,8	61,2	—	—	—	—	—	64,4	1,55
4	45,0	46,6	50,4	48,2	—	—	—	—	47,6	2,10
5	36,4	35,6	36,6	35,0	—	—	—	—	35,9	2,79
6	31,0	30,7	31,2	30,7	—	—	—	—	30,9	3,24
7	28,8	28,6	28,0	—	—	—	—	—	28,5	3,51
8	24,0	24,0	24,0	25,0	25,2	25,2	24,7	—	24,6	4,07
9	23,6	21,8	22,4	21,6	23,1	—	—	—	22,5	4,44

Aus den entsprechenden Fig. 15 und 16 ersieht man, daß auch im Falle von Silber ein Wendepunkt in der Nähe von 6 mA vorliegt, wie

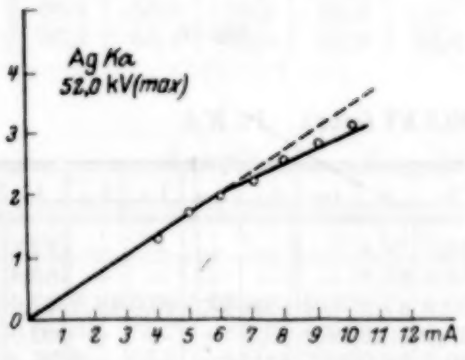


Fig. 15.

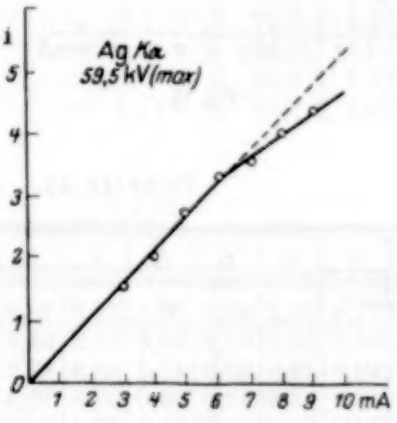


Fig. 16.

es scheint diesmal eher zwischen 6 und 7 mA. Wir hatten nicht die Möglichkeit, dies genau zu verifizieren.

Schlußfolgerungen. Bei aufmerksamer Durchsicht der Kurven 1 bis 16 kann man sich leicht überzeugen, daß die Intensität der Spektrallinien Mo $K\alpha$, Mo $K\beta$, Pd $K\alpha$, Pd $K\beta$ und Ag $K\alpha$ zunächst streng proportional der Stromstärke zunimmt. Diese proportionale Intensitätszunahme findet aber nur bis 6 mA statt. Dann wird diese Gesetzmäßigkeit gestört, obwohl die lineare Abhängigkeit bestehen bleibt. Die Lage dieses Wendepunktes ist unabhängig von der Spannung an der Röhre, doch wird der Winkel zwischen den beiden Abschnitten der gebrochenen Kurve durch die Spannung bestimmt. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle nimmt der Winkel mit steigender Spannung ab. Zurzeit sind die Verfasser mit Vorbereitungen zu Versuchen zwecks einer Deutung dieses Effekts beschäftigt und hoffen, die Versuche bald verwirklichen zu können.

Es sei hier noch auf einen äußerst merkwürdigen Umstand hingewiesen.

Das Verhältnis der Atomnummern von Mo und Cu ist das folgende

$$\frac{N_{\mathrm{Mo}}}{N_{\mathrm{Cu}}} = \frac{42}{29} = 1{,}45;$$

dasjenige der Stromstärken, die den Wendepunkten für Mo und Cu entsprechen, ist

$$\frac{i_{\mathrm{Mo}}}{i_{\mathrm{Cu}}} = \frac{6}{4} = 1{,}50.$$

Also ist

$$\frac{N_{\mathrm{Mo}}}{N_{\mathrm{Cu}}} \simeq \frac{i_{\mathrm{Mo}}}{i_{\mathrm{Cu}}}.$$

Vorausgesetzt, daß die dem Wendepunkt entsprechende Stromstärke der Atomnummer des Antikathodenelements proportional sei, ergibt sich für Ag:

$$i_{\mathrm{Ag}} = i_{\mathrm{Mo}} \cdot \frac{47}{42} = 6{,}7 \text{ mA}.$$

Wir haben schon die Vermutung ausgesprochen, daß der Wendepunkt für Ag $K\alpha$ zwischen 6 und 7 mA liegt.

Von diesem Gesichtspunkt aus sollte für Elemente von hohen Atomnummern, wie W, Pt u. a. die Proportionalitätsregel bis zu sehr hohen Werten der Stromstärke gültig sein.

Selbstverständlich sind diese Überlegungen nicht als endgültig begründet aufzufassen, doch hielten wir es für notwendig, auf diesen Umstand aufmerksam zu machen.

Zum Schluß möchten wir Herrn Prof. Dr. W. K. Roché, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, für das außerordentliche Interesse an unseren Untersuchungen, sowie dem Direktor des Instituts Herrn G. P. Teslenko, der die Ausführung der Arbeit ermöglicht hat, unseren aufrichtigsten Dank aussprechen.

Kiew, Röntgenphysik. Lab. d. Röntgeninstituts, Februar 1927.

Untersuchungen über Magnetisierungskurven und Vergrößerung der Empfindlichkeit des Scheringschen Deflektorenmagnetometers[1]).

Von **W. Schneider.**

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1927.)

Die Magnetisierungskurven werden gewöhnlich so dargestellt, daß man die Intensität der Magnetisierung (J) in Abhängigkeit von der Feldstärke (H) aufträgt. Man erhält dann, wenn man sich auf dasselbe Material beschränkt, für jedes Dimensionsverhältnis (B) eine Magnetisierungskurve. In dieser Arbeit wird H in Abhängigkeit von β aufgetragen und zwar so, daß jedem β das H zugeordnet wird, das erforderlich ist, um eine bestimmte Intensität der Magnetisierung (J) zu erreichen. Diese Darstellungsweise läßt eine angenäherte Gesetzmäßigkeit zwischen den drei genannten Größen erkennen und die Bestimmung des Verlaufs der Magnetisierungskurven wird dadurch einfacher gestaltet. Diese Gesetzmäßigkeit gilt für Vollzylinder, Hohlzylinder und Stäbe mit quadratischem Querschnitt. — Im zweiten Teil wird die Verwendung von Permalloy als Deflektoren beim Scheringschen Magnetometer zur Bestimmung der Vertikalintensität des Erdfeldes behandelt.

I. Die Magnetisierungskurven für Ellipsoide, Vollzylinder, Hohlzylinder und Stäbe mit quadratischem Querschnitt.

Die Grundgleichung des induzierten Magnetismus lautet

$$J = KH.$$

J bedeutet die Intensität der Magnetisierung, Moment pro Volumeneinheit, H die magnetisierende Feldstärke und K die Suszeptibilität des untersuchten Materials.

Hat der untersuchte Körper die Form eines geschlossenen Kreisringes oder eines unendlich langen Stabes, so ist freier Magnetismus nicht vorhanden, und in diesem Falle ist H die Kraft des magnetisierenden Feldes, der magnetisierenden Spule, in der sich der Körper befindet. Bei jeder anderen Form wirkt der freie Magnetismus, der hauptsächlich an den Endflächen des Körpers auftritt, und H setzt sich zusammen aus der magnetisierenden Kraft der Spule H_a und der entgegengesetzt gerichteten Wirkung des freien Magnetismus H_e, die entsprechend ihrer Richtung entmagnetisierend wirkt. Im allgemeinen ist H an verschiedenen Stellen des Körpers verschieden. Die Größe der entmagnetisierenden Wirkung des freien Magnetismus ist bei Stäben und Ellipsoiden von dem

[1]) Als Dissertation von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Göttingen angenommen.

„Dimensionsverhältnis“ abhängig. Unter Dimensionsverhältnis versteht man bei kreiszylindrischen Stäben das Verhältnis der Länge zum Durchmesser des Stabes; bei Rotationsellipsoiden das Verhältnis der großen zur kleinen Halbachse. Allgemein kann man sagen, daß die entmagnetisierende Wirkung des freien Magnetismus um so größer ist, je kleiner das Dimensionsverhältnis ist und umgekehrt.

Trägt man J in Abhängigkeit von H, der magnetisierenden Feldstärke der Spule, graphisch auf, so erhält man die bekannten Magnetisierungskurven. Die Kenntnis der Magnetisierungskurven desselben Materials bei verschiedenen Dimensionsverhältnissen ist erforderlich zur Beurteilung der Frage, welche Form sich zur Herstellung von permanenten Magneten am besten eignet.

Ausschlaggebend für die Größe des Moments eines Magnets ist die Remanenz, das ist die Intensität der Magnetisierung, die noch vorhanden ist, wenn man eine Probe bis zur Sättigung magnetisiert hat und dann das magnetisierende Feld bis auf Null herab schwächt. Über die Abhängigkeit der Remanenz vom Dimensionsverhältnis geben auch wieder die Magnetisierungskurven Aufschluß.

Die Remanenz, die ein unendlich langer Stab oder ein geschlossener Kreisring aufweist, wird mit „wahrer Remanenz“ bezeichnet. Bei allen anderen Formen ist die Remanenz geringer, und sie wird mit „scheinbarer Remanenz“ bezeichnet. Wenn oben schlechthin von Remanenz gesprochen wurde, so war damit die scheinbare Remanenz gemeint. Diese Benennung soll auch im folgenden beibehalten werden.

Der unendlich lange Stab und der geschlossene Kreisring sind praktisch als permanente Magnete nicht zu verwenden, und man ist deshalb gezwungen zu Formen überzugehen, bei denen die Remanenz mit der Gestalt variabel ist.

Um nun festzustellen, welches die geeignetste Form für einen permanenten Magnet ist — d. h. die Form, bei der die Remanenz am größten wird —, ist, wie schon gesagt, die Kenntnis des Verlaufs der Magnetisierungskurven erforderlich, und zwar der Magnetisierungskurven für die verschiedensten Dimensionsverhältnisse und Formen, wie Ellipsoide, Kreiszylinder, Hohlzylinder, Stäbe mit rechteckigem Querschnitt usw.

Da man bei Ellipsoiden im homogenen Feld homogene Magnetisierung annehmen darf, kann man den Entmagnetisierungsfaktor aus den Dimensionen des Ellipsoids berechnen und deshalb aus einer einzigen experimentell bestimmten Magnetisierungskurve diejenigen für beliebige Ellipsoide desselben Materials, aber mit verschiedenem Dimensionsverhältnis

ableiten. Bei allen anderen Formen ist die Magnetisierung keine homogene, und die Berechnung des Entmagnetisierungsfaktors ist praktisch unmöglich. Man ist hier auf das Experiment angewiesen. Für kreiszylindrische Stäbe sind die Entmagnetisierungsfaktoren von Mann[1]) experimentell bestimmt worden. Die gefundenen Werte haben, wie Mann selbst sagt, nur eine angenäherte Gültigkeit bis etwa zur Hälfte der magnetischen Sättigung, weil nur bis dahin der Entmagnetisierungsfaktor für kreiszylindrische Stäbe genügend konstant ist. Bei höherer Magnetisierung weicht die Entmagnetisierungskurve — „Scherungskurve" — erheblich von einer Geraden ab[2]). Für andere Formen als Ellipsoide und kreiszylindrische Stäbe sind die Entmagnetisierungsfaktoren nicht bekannt.

Die bei magnetischen Meßinstrumenten verwendeten permanenten Magnete haben meistens die Gestalt von kreiszylindrischen Stäben oder Hohlzylindern. Bei der mangelhaften Kenntnis der Entmagnetisierungsfaktoren von kreiszylindrischen Stäben und der Unkenntnis der Entmagnetisierungsfaktoren von Hohlzylindern ist es erforderlich, wenn man ein Material auf seine Verwendbarkeit zur Herstellung permanenter Magnete prüfen will, die Magnetisierungskurven für jede Form und für jedes Dimensionsverhältnis experimentell zu ermitteln.

Um nun zu sehen, welche Vorteile die eine oder die andere Form der bei magnetischen Instrumenten so oft verwendeten kreiszylindrischen, vollzylindrischen, oder hohlzylindrischen Form hat, wurden die Magnetisierungskurven für Vollzylinder und Hohlzylinder experimentell ermittelt und miteinander verglichen.

Die Experimente wurden an einem Magnetometer vorgenommen, und zwar wurde die Ablenkung der Magnetnadel aus dem Meridian in der ersten Gaussschen Hauptlage der Probe beobachtet. Eine Kompensationsspule auf der anderen Seite der Nadel hob die Wirkung der Magnetisierungsspule auf. Die Kompensations- wie die Magnetisierungsspule waren von der Firma Siemens & Halske gewickelt. Die magnetisierende Feldstärke der Spule wird aus den Dimensionen der Spule und der Stromstärke i (in Ampere) nach der Gleichung

$$H = \frac{0{,}4\,\pi\,Ni}{l}$$

[1]) Ch. R. Mann, Inaug.-Diss. Berlin 1895.

[2]) Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven, 1925.

berechnet. Hier bedeutet N die Gesamtzahl der Windungen und l die Länge der Spule. Zur Messung der Stromstärke wurde ein Drehspulinstrument verwendet, das von Zeit zu Zeit mit einem Präzisionsinstrument kontrolliert wurde. Abweichungen sind nie beobachtet worden. Die benutzten Stäbe waren nie länger als 15 cm, damit der Fehler in der Homogenität des Feldes nicht größer als 2% wurde[1]). Als Versuchsmaterial wurde Bessemerstahl verwendet.

Bei dem Vergleichen der aufgenommenen Magnetisierungskurven von Vollzylindern und Hohlzylindern zeigte sich, daß die Magnetisierungskurve eines Vollzylinders mit der Länge von 15 cm und mit dem Durchmesser von 0,5 cm zusammenfiel mit der Magnetisierungskurve eines Hohlzylinders, dessen Dimensionen waren: Länge 12 cm, äußerer Durchmesser 0,5 cm und innerer Durchmesser 0,3 cm. Die Tabelle 1 gibt die gemessenen Werte wieder. Die Fig. 1 zeigt das graphische Bild der beiden Magnetisierungskurven. Die Kreuzchen bedeuten die gemessenen Werte für den Vollzylinder, die Kreise diejenigen für den Hohlzylinder. Dieses gilt auch für die folgenden Kurven.

Tabelle 1.

Vollzylinder: 15 cm lang, 0,5 cm Durchmesser		Hohlzylinder: 12 cm lang, äußerer Durchmesser 0,5 cm, innerer Durchmesser 0,3 cm	
H	J	H	J
0	40	0	50
25	520	25	500
55	1020	55	1100
95	1420	95	1420
140	1600	140	1590
205	1770	205	1760
260	1880	270	1900
335	1970	340	1980
400	2020	390	2020
460	2040	470	2060
525	2070	525	2080

Da nun der Entmagnetisierungsfaktor hauptsächlich vom Dimensionsverhältnis abhängt und bei Stäben mit gleichem Dimensionsverhältnis gleich ist, so könnte man annehmen, daß nach dem Zusammenfallen der Magnetisierungskurven der Entmagnetisierungsfaktor für Hohlzylinder kleiner wäre als für Vollzylinder, und demnach Hohlzylinder einer höheren

[1]) J. Würschmidt, Theorie des Entmagnetisierungsfaktors und der Scherung von Magnetisierungskurven, 1925.

Magnetisierung fähig wären als Vollzylinder. Falls dieses Tatsache wäre, würden Hohlzylinder für permanente Magnete geeigneter sein als Vollzylinder.

Will man die Magnetisierungskurven von Vollzylindern und Hohlzylindern miteinander vergleichen, so muß man bedenken, daß der Sitz des freien Magnetismus, der die entmagnetisierende Wirkung hervorruft vorwiegend auf den Stirnflächen ist. Die Stirnflächen der beiden betrachteten Zylinder sind aber sehr verschieden voneinander. Es liegt daher nahe, zunächst einmal das Dimensionsverhältnis so zu definieren, daß die verschiedene Größe der Stirnflächen Berücksichtigung findet. Das Dimensionsverhältnis eines Stabes sei deshalb jetzt definiert als der Quotient aus der Länge und dem Durchmesser desjenigen Kreises, der mit seiner Stirnfläche inhaltsgleich ist. Kehrt man zu dem obigen Beispiel zurück, so findet man, daß das Dimensionsverhältnis des Vollzylinders gleich ist

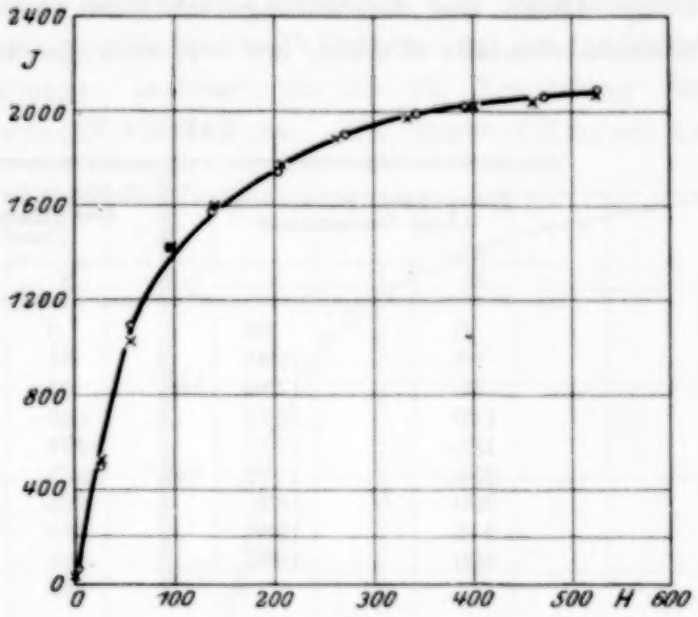


Fig. 1.

$$\beta = \frac{15}{0{,}5} = 30.$$

Das Dimensionsverhältnis des Hohlzylinders ist aber nach der neuen Definition ebenfalls gleich

$$\beta = \frac{12}{0{,}4} = 30.$$

Die Stäbe haben also in der Tat das gleiche Dimensionsverhältnis, und so wird das Zusammenfallen der Magnetisierungskurven verständlich.

Um das Gesagte durch weitere Experimente zu prüfen, wurde ein Vollzylinder von 11,2 cm Länge und 0,5 cm Durchmesser hergestellt, sowie ein Hohlzylinder von 15 cm Länge, 0,9 cm äußerem und 0,6 cm innerem Durchmesser. Die Dimensionsverhältnisse dieser beiden Stäbe sind einander gleich und betragen

$$\beta = 22{,}4.$$

Es wurden wiederum die Magnetisierungskurven experimentell ermittelt, und die Fig. 2 und die Tabelle 2 geben die gemessenen Werte in graphischer Darstellung bzw. tabellarisch wieder. Ebenso die Fig. 3 und die Tabelle 3 geben die gemessenen Werte für einen Vollzylinder (in der Figur durch Kreuzchen gekennzeichnet) von 0,7 cm Durchmesser und 15,6 cm Länge und einen Vierkantstab mit quadratischem Querschnitt (in der Figur durch Kreise gekennzeichnet). Der Vierkantstab hatte die Dimensionen: Länge 15 cm und Kantenlänge 0,608 cm. Die Dimensionsverhältnisse stimmen ebenfalls überein, und wie man aus der Figur sieht, fallen die

Tabelle 2.

Vollzylinder: 11,2 cm lang, 0,5 cm Durchmesser		Hohlzylinder: 15 cm lang, äußerer Durchmesser 0,9 cm, innerer Durchmesser 0,6 cm	
H	*J*	*H*	*J*
0	36	0	14,8
55	1095	55	1110
95	1410	95	1410
140	1570	140	1580
185	1675	205	1750
235	1778	275	1860
290	1870	325	1923
345	1934	385	1970
400	1980	445	2060
		485	2090

Tabelle 3.

Vollzylinder: 15,6 cm lang, 0,7 cm Durchmesser		Vierkantstab: 15 cm lang, 0,608 cm Kantenlänge	
H	*J*	*H*	*J*
0	0	0	0
10	129	10	127
20	310	20	307
30	500	30	500
45	710	45	700
55	870	55	875
70	1055	70	1082
95	1275	95	1285
110	1355	110	1380
135	1450	135	1480
170	1565	175	1586
220	1665	220	1687
270	1750	250	1740
320	1840	300	1820
375	1870	355	1875
445	1940	410	1930
500	1970	450	1960
		500	1990

Magnetisierungskurven wieder zusammen. Dasselbe gilt von einem weiteren Paare von Stäben, deren Magnetisierungskurven ermittelt wurden.

Die Ergebnisse erlauben wohl den Schluß, daß die Magnetisierungskurven von Vollzylindern, Hohlzylindern und Stäben mit quadratischem Querschnitt eines Materials bei den gewöhnlich verwendeten Formen zusammenfallen, wenn nur das Dimensionsverhältnis der untersuchten Körper übereinstimmt.

Dieses Ergebnis brachte den Gedanken nahe, daß zwischen dem Dimensionsverhältnis, der magnetisierenden Feldstärke und der Intensität der Magnetisierung Beziehungen bestehen, die für die Ermittlung der Magnetisierungskurven wertvoll sein könnten. Um hierüber Klarheit zu

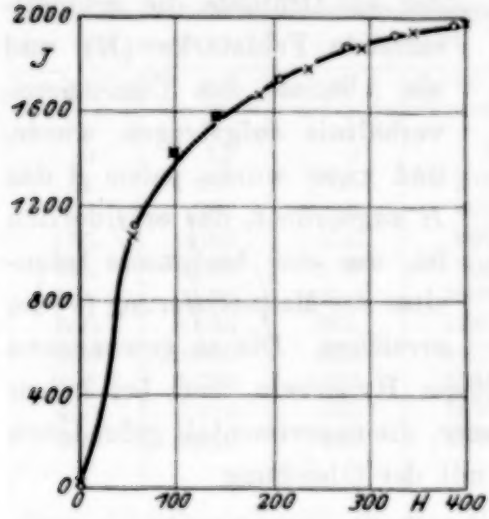


Fig. 2.

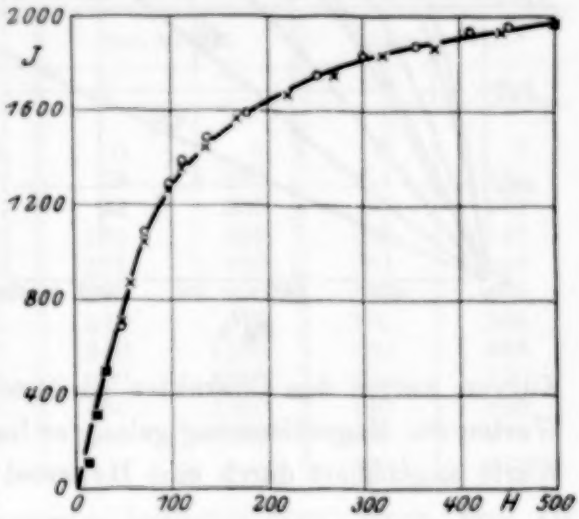


Fig. 3.

gewinnen, wurden die Magnetisierungskurven von acht Stäben aus demselben Material, aber mit verschiedenen Dimensionsverhältnissen aufgenommen. Diese acht kreiszylindrischen Stäbe waren wiederum aus Bessemerstahl gefertigt und hatten die Dimensionen, wie sie in Tabelle 4

Tabelle 4.

Stab Nr.	Länge cm	Durchmesser cm	β
I	12	0,4	30
II	11,2	0,5	22,4
III	8,5	0,5	17
IV	5,6	0,4	14
V	5	0,4	12,5
VI	5	0,5	10
VII	5	0,7	7,14
VIII	5	1,1	4,5

angegeben sind und wo β das Dimensionsverhältnis bedeutet. Die Tabelle 5 gibt die gemessenen Werte der magnetisierenden Feldstärke der Spule H und die zugehörigen Werte der Intensität der Magnetisierung J wieder. Die Fig. 4 zeigt die Magnetisierungskurven der acht Stäbe, bei denen wie gewöhnlich die Intensität der Magnetisierung J in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke H aufgetragen ist. Nun wurde zunächst eine neue graphische Darstellung vorgenommen, bei der als Ordinate die magnetisierende Feldstärke (H) und als Abszisse das Dimensionsverhältnis aufgetragen wurde, und zwar wurde jedem β das H zugeordnet, das erforderlich ist, um eine bestimmte Intensität der Magnetisierung (J) zu erreichen. Die so gewonnenen Kurven hatten den Charakter gleichseitiger Hyperbeln, und bei hohen Werten der Magnetisierung gelang es immer, die experimentell gefundenen Werte angenähert durch eine Hyperbel mit der Gleichung

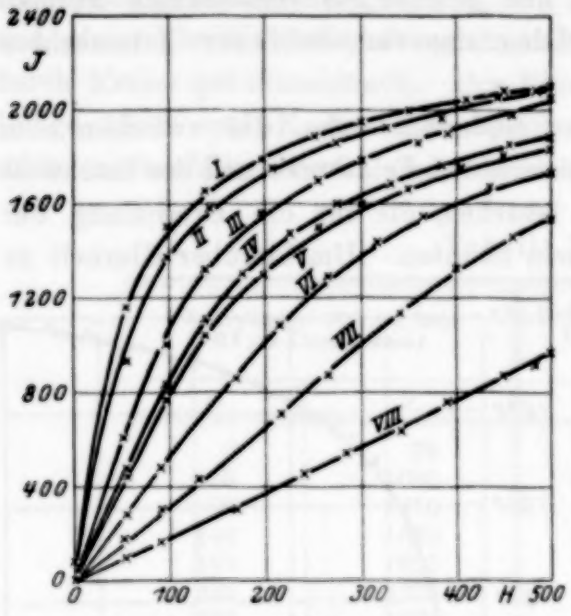


Fig. 4.

$$x \cdot y = c$$

zu verbinden, wenn $x = \beta$, $y = H$ und c eine für jedes J bestimmte Konstante bedeutet. Das Ergebnis ist folgendes: Bei hohen Werten der Magnetisierung ist das Produkt aus dem Dimensionsverhältnis und der magnetisierenden Feldstärke eine für jede Intensität der Magnetisierung bestimmte Konstante. Würde diese Beziehung für alle Werte von J gelten, so könnte man aus der Messung einer einzigen Magnetisierungskurve die Konstante c bestimmen und dann die Magnetisierungskurven für alle anderen Dimensionsverhältnisse konstruieren.

Versuchte man nun indessen bei niedrigeren Werten der Magnetisierung dasselbe, so gelang es nicht, die experimentell gefundenen Werte durch eine gleichseitige Hyperbel zu verbinden. Die durch die gemessenen Punkte hindurchgelegten Kurven schmiegten sich der einen Achse mehr an in der Art, wie es Hyperbeln höherer Ordnung tun, also Hyperbeln mit der Gleichung

$$\zeta^n \cdot \eta^m = \text{const};$$

Tabelle 5.

Stab Nr. I		Stab Nr. II		Stab Nr. III		Stab Nr. IV	
H	*J*	*H*	*J*	*H*	*J*	*H*	*J*
0	79	0	15,8	0	4	0	0
55	1160	55	935	55	602	55	495
95	1495	95	1370	95	1002	95	820
135	1650	140	1580	135	1315	135	1090
195	1785	205	1750	195	1560	175	1295
250	1885	275	1860	255	1705	225	1470
300	1950	325	1923	300	1795	275	1600
350	2000	385	1970	360	1860	330	1680
410	2050	445	2060	390	1900	385	1760
450	2080	485	2090	460	1980	455	1845
495	2100	500	2100	500	2050	500	1870

Stab Nr. V		Stab Nr. VI		Stab Nr. VII		Stab Nr. VIII	
H	*J*	*H*	*J*	*H*	*J*	*H*	*J*
0	17	0	9	0	6	0	2
55	435	55	275	55	182	55	101
95	760	95	467	90	305	90	170
135	1035	135	680	130	428	130	245
195	1290	170	860	215	710	170	318
255	1500	215	1080	245	800	215	405
300	1595	265	1280	265	870	270	505
350	1660	315	1435	340	1130	320	595
407	1760	365	1550	400	1320	400	770
450	1810	435	1670	460	1460	440	835
500	1840	500	1740	500	1530	485	915
						500	970

diese Gleichung geht in eine lineare Gleichung über, wenn man sie logarithmiert und als neue Variabeln $\log \xi$ und $\log \eta$ annimmt. Um zu entscheiden, ob eine solche Formel tatsächlich gilt, kann man die zugehörige graphische Darstellung benutzen. Die Werte, die einem bestimmten J entsprechen, müssen dann auf einer Geraden liegen. In der Tat zeigte sich, daß die experimentell gefundenen Werte angenähert auf einer Geraden liegen, und zwar sind es solche von der Form

$$\frac{x}{a} + \frac{y}{b} = 1,$$

wenn $x = \log \beta$ und $y = \log H$, und a und b zwei für jedes J bestimmte Konstanten sind. In Fig. 5 sind die Magnetisierungskurven in dieser Form dargestellt.

Um nun von Zufälligkeiten frei zu werden, wurden die Magnetisierungskurven, die Mann[1]) experimentell ermittelt hat, näher untersucht

[1]) Ch. R. Mann, Inaug.-Diss. Berlin 1895.

und ebenfalls in der angegebenen Weise graphisch dargestellt. Den Verlauf dieser Kurven zeigt die Fig. 6. Auch hier finden wir dasselbe: Trägt man den $\log H$, den Logarithmus der magnetisierenden Feldstärke, in Abhängigkeit vom $\log \beta$, dem Logarithmus des Dimensionsverhältnisses

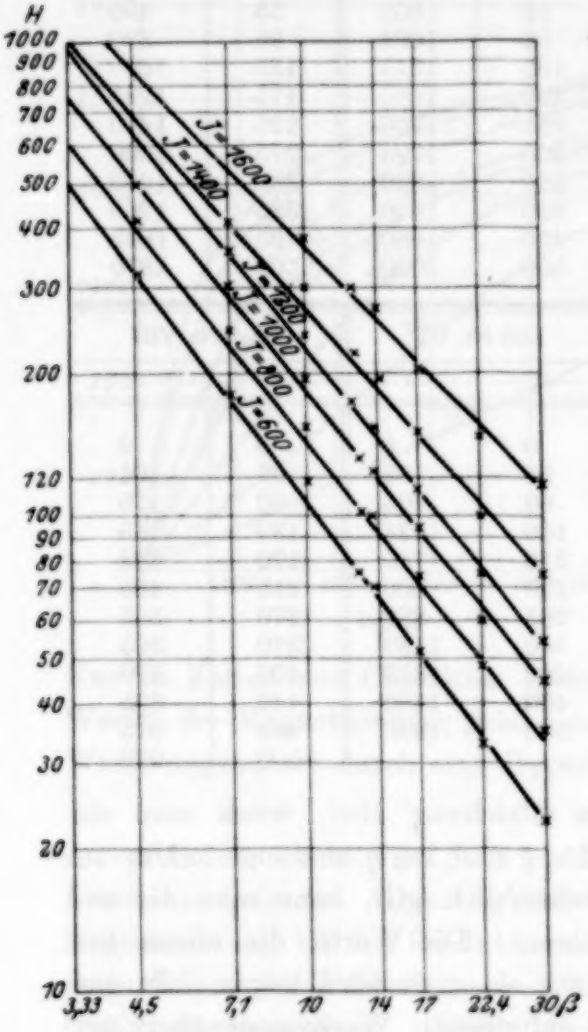


Fig. 5.

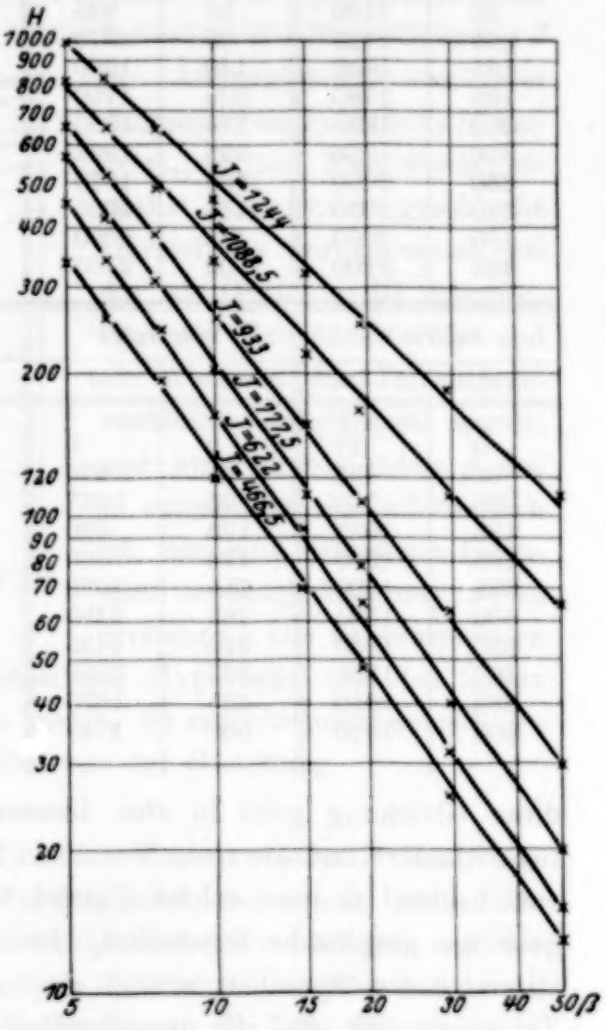


Fig. 6.

graphisch auf, so erkennt man eine angenäherte lineare Abhängigkeit dieser beiden Größen voneinander.

Die Gleichung, die die Beziehung zwischen H und β selbst enthält, lautet:

$$H^a \cdot \beta^b = c$$

und läßt sich in die Form

$$H = c\,\beta^{-k}$$

bringen, wenn b/a gleich k gesetzt wird.

Bei der Berechnung der Konstante k für die einzelnen J-Werte erhält man für die in den Fig. 10 und 11 dargestellten Kurven die in Tabelle 6 angegebenen Werte. Aus Tabelle 6 geht hervor, daß k von

Tabelle 6.

J	k	J	k
466,5	1,48	600	1,41
622	1,47	800	1,34
777,5	1,44	1000	1,30
933	1,34	1200	1,26
1088,5	1,11	1400	1,17
1244	1,00	1600	1,03

etwa 1,5 bis 1,00 variiert und daß k sich bei höheren Werten der Magnetisierung dem Werte 1,00 nähert.

Welche praktische Bedeutung haben nun diese Ergebnisse? Zunächst das erste, daß Hohlzylinder und Vollzylinder bei der Magnetisierung dasselbe Verhalten zeigen, daß also keine der beiden Formen einer höheren Magnetisierung fähig ist als die andere.

Ein Vollzylinder und ein Hohlzylinder sollen gleiche Länge und außerdem das gleiche Dimensionsverhältnis haben. Diese Voraussetzungen schließen zugleich mit ein, daß die Massen und nach den vorliegenden Untersuchungen auch die magnetischen Momente der beiden Zylinder gleich sind. Das Trägheitsmoment des Hohlzylinders ist aber größer als das des Vollzylinders. Betrachtet man also allein das magnetische Moment, so ist es ganz einerlei, ob man für permanente Magnete Voll- oder Hohlzylinder verwendet. Legt man aber Wert auf ein möglichst kleines Trägheitsmoment der Magnetnadel, so ist Vollzylindern der Vorzug zu geben. Hohlzylinder können mit Vorteil verwendet werden, wenn man bei Schwingungsbeobachtungen Wert auf eine große Schwingungsdauer legt.

Die graphische Darstellung der Magnetisierungskurven in der Weise, daß man die magnetisierende Feldstärke in Abhängigkeit vom Dimensionsverhältnis aufträgt, und der Umstand, daß zwischen diesen Größen einfache Beziehungen bestehen, hat eine gewisse praktische Bedeutung. Wie zu Anfang gesagt, war bisher die Ermittlung der Magnetisierungskurven — ausschließlich derjenigen der Ellipsoide — nur auf experimentellem Wege möglich. Man konnte nicht, wenn man den Verlauf einer oder einiger Magnetisierungskurven kannte, auf die Magnetisierungskurven anderer Dimensionsverhältnisse ohne weitere Experimente übergehen, weil der Entmagnetisierungsfaktor überhaupt nicht oder nur unvollständig

bekannt war. Durch die Beziehungen aber, die zwischen der magnetisierenden Feldstärke, dem Dimensionsverhältnis und der Intensität der Magnetisierung bestehen und durch die Gleichung

$$H = c\beta^{-k}$$

ausgedrückt werden, ist die Kenntnis des Entmagnetisierungsfaktors, der übrigens wegen seiner Inkonstanz bei allen anderen Formen nur beim Ellipsoid eine größere Bedeutung hat, überhaupt nicht erforderlich. Kann man sich auch nicht wie beim Ellipsoid mit einer Messung begnügen, so genügt aber die Ermittlung zweier Magnetisierungskurven, um einen Überblick über den Verlauf der Magnetisierungskurven der gebräuchlichsten Dimensionsverhältnisse zu gewinnen. Praktisch wird man so zu verfahren haben, daß man die Magnetisierungskurven zweier Dimensionsverhältnisse ermittelt, die Feldstärke in Abhängigkeit von dem Dimensionsverhältnis auf Logarithmenpapier aufträgt, die entsprechenden Punkte durch eine Gerade verbindet und über die beiden Punkte nach beiden Seiten hin verlängert.

Durch dieses Verfahren wird die Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität wesentlich erleichtert, nicht nur für Vollzylinder, sondern auch für Hohlzylinder und Stäbe mit quadratischem Querschnitt. Zu beachten ist nur, daß man unter Dimensionsverhältnis den Quotienten aus Länge und dem Durchmesser desjenigen Kreises, der mit seiner Stirnfläche inhaltsgleich ist, verstehen muß.

II. Permalloystäbe als Deflektoren beim Scheringschen Deflektorenmagnetometer.

Die weiteren Untersuchungen beziehen sich auf die Konstruktion eines Instruments zur Messung der Vertikalintensität des Erdfeldes.

K. Schering[1]) hat ein Deflektorenbifilarmagnetometer konstruiert, mit dem er eine Empfindlichkeit von 50 γ für eine Bogenminute erreicht hat. Stellt man einen Stab aus weichem Eisen senkrecht neben ein astatisches Nadelpaar, so wird das Nadelpaar durch die induzierende Wirkung der Vertikalintensität des Erdfeldes abgelenkt. Dieses Prinzip liegt dem Scheringschen Instrument zugrunde.

Bei der Konstruktion dieses Instruments kommt es vor allem darauf an, Eisenstäbe zu verwenden, die eine große Suszeptibilität, aber eine geringe Remanenz haben. Gumlich hat nun in der Zeitschr. f. techn.

[1]) R. Schering, Nachr. v. d. Kgl. Ges. d. Wissensch., Göttingen 1886, Nr. 6.

Phys., 6. Jahrg., Heft 12, ein Material beschrieben, das sich aus 78 % Nickel und 22 % Eisen zusammensetzt. Diese Legierung, Permalloy genannt, hat eine Anfangspermeabilität, die um ein Vielfaches größer ist als die der bisher bekannten Eisensorten. Dasselbe gilt natürlich auch

Tabelle 7.

Permalloystab: 0,6 cm Durchm., Länge 33 cm		Permalloystab: 0,6 cm Durchm., Länge 22,75 cm	
H	*J*	*H*	*J*
0	0	0	0,7
0,027	2,73	0,071	2,45
0,070	6,75	0,144	6,1
0,106	9,9	0,185	7,85
0,146	14,0	0,238	10,3
0,185	17,65	0,299	14,15
0,238	21,2	0,457	20,5
0,317	30,5	0,653	30,25
0,461	44,25	0,89	40,25
0,675	65,0	1,08	49,0
0,880	86,5	1,29	58,5
0,980	95,5	1,55	70,0
1,08	100,5	1,83	80,3
1,29	128,0	2,2	100,5
0,0	3,0	2,48	114,0
		0,0	2,2

Tabelle 8.

Elektrolyteisen: 0,3 cm Durchm., Länge 25 cm		Elektrolyteisen: 0,6 cm Durchm., Länge 30,2 cm	
H	*J*	*H*	*J*
0	7,9	0	4,95
0,016	8,25	0,018	5,5
0,027	8,65	0,053	6,25
0,051	9,4	0,122	8,3
0,106	12,0	0,185	10,25
0,148	14,1	0,234	12,0
0,185	16,35	0,318	14,8
0,316	24,0	0,457	20,25
0,461	35,0	0,600	26,5
0,602	44,25	0,775	34,5
0,775	61,0	0,890	40,5
0,895	73,0	1,08	50,5
1,08	97,0	1,19	56,2
1,19	111,7	1,29	62,5
1,29	126,5	1,41	69,5
1,40	142,0	1,54	78,0
1,72	192,0	1,71	90,0
1,935	224,0	1,82	97,0
2,2	268,0	1,935	105,0
2,48	312,5	2,2	126,0
0,0	39	2,48	149,0
		0,0	27,3

von der Suszeptibilität. Permalloy schien daher sehr geeignet zu sein, die Empfindlichkeit des Scheringschen Instruments zu erhöhen.

Die Vertikalintensität hat in unseren Breiten die Größe von ungefähr 0,4 Gauß, und deshalb kommt es bei einem Material, das zu dem genannten Zwecke verwendet werden soll, besonders auf den Verlauf der Magnetisierungskurven in dem Bereich von 0,4 Gauß an.

Um nun den Verlauf der Magnetisierungskurven bei so geringen Feldstärken zu ermitteln, wurden Magnetisierungsspulen mit geringer

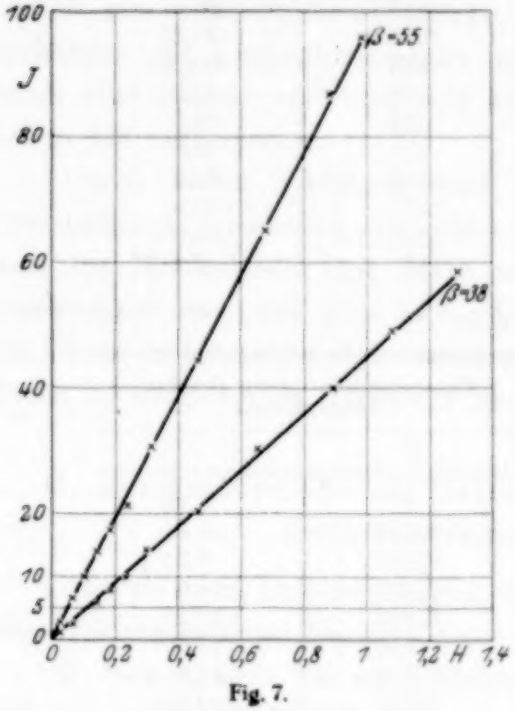


Fig. 7.

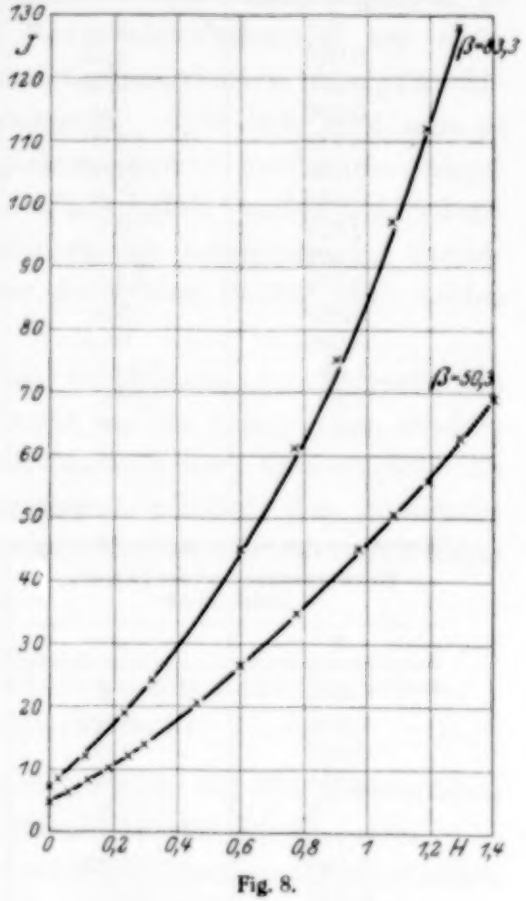


Fig. 8.

Windungszahl hergestellt. Es wurden die Magnetisierungskurven von zwei Permalloystäben und zwei Elektrolyteisenstäben aufgenommen. Das vakuumgeschmolzene Elektrolyteisen war von der Firma Heraeus, Hanau, eigens zu diesem Zwecke bezogen worden. Die Tabellen 7 und 8 geben die gemessenen Werte wieder. Die Fig. 7 und 8 stellen die Magnetisierungskurven je zweier Stäbe aus Permalloy und Elektrolyteisen dar. Die große Überlegenheit des Permalloy gegenüber dem Elektrolyteisen tritt schon aus diesen Kurven klar zutage. Ein Permalloystab von dem Dimensionsverhältnis $\beta = 38$ hat im Bereich von 0,4 Gauß etwa

dieselbe Suszeptibilität wie ein Elektrolyteisenstab vom Dimensionsverhältnis $\beta = 50$. Die Remanenz ist beim Permalloy ebenfalls merklich geringer als beim Elektrolyteisen. Der Permalloystab vom Dimensionsverhältnis $\beta = 55$ hat ein Drittel der Remanenz des Elektrolyteisenstabes vom Dimensionsverhältnis $\beta = 50{,}3$. Besonders wichtig ist es indessen, daß die Magnetisierungskurven des Permalloy im Bereich von 0,4 Gauß ebenso steil verlaufen wie bei anderen magnetisierenden Feldstärken, während die Magnetisierungskurven des Elektrolyteisens anfänglich flacher verlaufen, um erst bei höheren Feldstärken als 0,4 Gauß eine größere Steilheit zu erreichen. Ein bemerkenswerter Umstand ist noch der, daß die Magnetisierungskurven des Permalloy in dem untersuchten Bereich geradlinig sind, daß sich also die Suszeptibilität mit der Feldstärke nicht ändert.

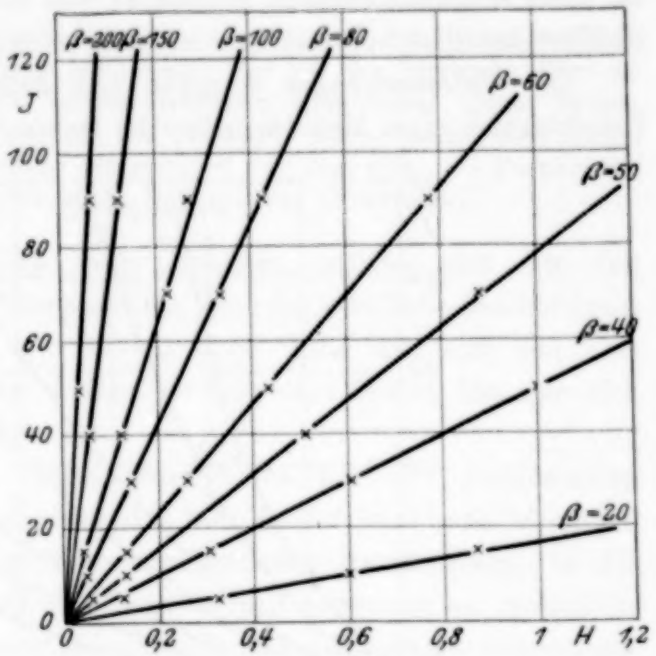


Fig. 9.

Um nun ein Bild von dem Verhalten des Permalloy und zum Vergleich des Elektrolyteisens bei verschiedenen Dimensionsverhältnissen zu erhalten, wurden die in dem ersten Teile dieser Arbeit mitgeteilten Beziehungen zwischen der magnetisierenden Feldstärke, der Intensität der Magnetisierung und dem Dimensionsverhältnis benutzt. Die Fig. 9 und 10 zeigen die konstruierten Magnetisierungskurven, und zwar sind in der

Tabelle 9.

β	K_P	K_E
40	50	33,75
50	79	45
60	116,67	55
80	212,5	77,5
100	325	91,0
150	775	145
200	1500	208,75

Fig. 7 die Magnetisierungskurven für Permalloy und in Fig. 8 die Magnetisierungskurven für Elektrolyteisen enthalten. Der Vergleich der Kurven zeigt wieder die große Überlegenheit des Permalloy gegenüber dem Elektrolyteisen. Dasselbe geht auch aus der Tabelle 9 hervor. In dieser bedeutet β das Dimensionsverhältnis, K_P die Suszeptibilität des Permalloy bei einer magnetisierenden Feldstärke von 0,4 Gauß und K_E die Suszeptibilität des Elektrolyteisens, ebenfalls bei 0,4 Gauß.

Die Untersuchungen sprechen also dafür, daß sich Permalloy zur Konstruktion eines Magnetometers im Scheringschen Sinne wohl eignen

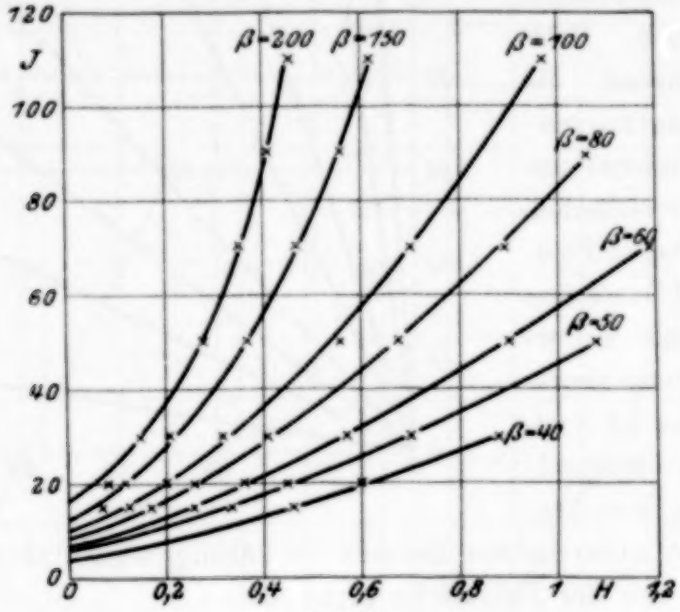


Fig. 10.

wird. Inwieweit sich ein solches Instrument für den Feldgebrauch eignet, müßte noch untersucht werden.

Benutzt man die Ergebnisse dieser Untersuchungen zu einer Überschlagsrechnung, so ergibt sich, daß man bei Verwendung von Permalloystäben die Empfindlichkeit des Scheringschen Instruments um ein Fünf- bis Zehnfaches erhöhen kann.

Herrn Prof. Dr. Angenheister, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternahm, möchte ich für seine stete Unterstützung meinen herzlichsten Dank aussprechen. Auch Herrn Geheimrat Prof. Dr. Wiechert, dem Direktor des geophysikalischen Instituts der Universität Göttingen, in dem die Untersuchungen ausgeführt wurden, bin ich zu besonderem Dank verpflichtet.

Über die Intensität der Spektrallinien.

Von **A. E. Brodsky** in Ekaterinoslaw.
(Laboratorium f. phys. Chem. Berginstitut. Ekaterinoslaw U. S. S. R.)

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Die Verknüpfung der thermodynamischen mit den statistischen Gleichgewichtsbedingungen der angeregten Atome miteinander und mit der Strahlung führt zu einer Formel für die Intensitäten der Spektrallinien einer Serie. Diese Formel wird durch die experimentellen Befunde gut bestätigt. Die Annahme einer reinen Temperaturanregung als Hauptursache der Emission bestätigt sich. Die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten folgt aus der Grundformel.

Es gibt zurzeit ziemlich viele Arbeiten, welche sich mit den Intensitätsverhältnissen der Komponenten einer Spektrallinie beschäftigen. Mit den Gesamtintensitäten der Linien einer Serie und mit den Verhältnissen der Intensitäten der Linien verschiedener Serien hat man sich aber nur vereinzelt beschäftigt.

Die Verknüpfung der thermodynamischen mit den statistischen Gleichgewichtsbedingungen scheint einen Weg zu der jetzt noch fehlenden allgemeinen Theorie der Intensitäten von Spektrallinien zu öffnen. In der vorliegenden Arbeit wird versucht, diese Behandlungsweise auf einfachere Fälle anzuwenden. Dabei kommt man zum Ziel ohne etwaige Korrespondenzbedingungen oder arithmetische Regeln explizite benutzen zu müssen.

I. In einem Volumen sind N Atome in verschiedenen Quantenstufen im Gleichgewicht mit der schwarzen Strahlung vorhanden. Die Konzentration c_i der N_i Atome, welche sich in der $i$ten Quantenstufe befinden, ist, wie bekannt:

$$c_i = \frac{N_i}{N} = p_i e^{-\frac{E_i}{kT}}. \tag{1}$$

Im Gleichgewichtszustand ist nach Einstein:

$$p_m (A_m^n + u_\nu B_m^n) e^{-\frac{E_m}{kT}} = p_n u_\nu B_n^m e^{-\frac{E_n}{kT}} \tag{2}$$

(A_m^n die Wahrscheinlichkeit des spontanen $m \to n$ Überganges, B_m^n und B_n^m die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten des gezwungenen Überganges, u, die Strahlungsdichte).

Dabei ist:

$$A_m^n : B_m^n = \alpha \nu^3 \qquad \left(\alpha = \frac{8\pi h}{c^3}\right), \tag{3a}$$

$$p_m B_m^n = p_n B_n^m, \tag{3b}$$

$$E_m - E_n = h\nu. \tag{3c}$$

Für denselben $m \rightarrow n$-Übergang gilt nach (1):

$$\ln \frac{c_m}{c_n} = \ln \frac{p_m}{p_n} - \frac{E_m - E_n}{kT}. \tag{4}$$

Wenn man jede Quantenstufe als eine besondere Atomgattung betrachtet, so gibt die Thermodynamik für die „Reaktion" $m \rightarrow n$ folgende Beziehung[1]):

$$\ln \frac{c_m}{c_n} = -\frac{U}{RT}, \tag{5}$$

wo U die molare Energie der erwähnten „Reaktion" ist. Nach (3c) ist $U = (E_m - E_n) N_0$ (N_0 ist die Avogadrosche Zahl). (5) mit (4) verglichen ergibt:

$$p_m = p_n. \tag{6}$$

Für jede Quantenstufe ist also das statistische Gewicht dasselbe[2]). Aus (6) und (3b) ist weiter leicht zu ersehen, daß:

$$B_m^n = B_n^m, \tag{7}$$

also ist die Wahrscheinlichkeit der positiven und negativen Einstrahlung eines Atomzustandes dieselbe[3]).

II. Nun ist die Intensität einer Spektrallinie der Zahl der strahlenden Atome $\left(N p_m e^{-\frac{E_m}{kT}}\right)$, der Übergangswahrscheinlichkeit (A_m^n) und der Quantengröße ($h\nu$) gleich, also eine rein-thermische Anregung vorausgesetzt:

$$J = N . p m . e^{-\frac{E_m}{kT}} . A_m^n . h\nu. \tag{8}$$

Es muß noch eine Zusatzbedingung für A_m^n festgesetzt werden.

Ornstein und Burger[4]) betrachten die Wahrscheinlichkeit einer Quantenadsorption und kommen zu dem Ausdruck:

$$B_m^n \backsim \frac{c}{h\nu^3}. \tag{9}$$

Dies in (8) eingesetzt ergibt mit Zuhilfenahme von (3a) und der Balmerformel:

$$J = a x e^{-x}, \tag{10}$$

wo $x = \frac{h\nu}{kT}$ und $a \sim \frac{8\pi k}{c^2} N p_m T e^{\frac{r z^2 h}{n^2 k T}}$ ist (r die Rydbergsche

---

[1]) Die Integrationskonstante fällt hier nach dem Nernstschen Wärmesatz heraus (s. W. Nernst, Theoret. Chem., 11. bis 15. Aufl., S. 814, 1926).

[2]) Vgl. N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 136, 1923.

[3]) Es ist das „Hauptgesetz der Einstrahlung", welches M. Planck (Wärmestrahlung, 5. Aufl., S. 178, 1923) korrespondenzmäßig ableitet. Aus (7) ist auch leicht (6) und die thermodynamische Gleichgewichtsbedingung (5) abzuleiten.

[4]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **24**, 41, 1924.

Konstante, z die Ordnungszahl des Elements und n die Serienquantenzahl). Dabei ist nach (6) für jede gegebene Serie und Temperatur a eine Konstante.

Für zwei Linien im Bereiche einer Serie ergibt sich:

$$J_2 : J_1 = \frac{x_2}{x_1} e^{-(x_2 - x_1)} = \frac{\nu_2}{\nu_1} e^{-\frac{h}{kT}(\nu_2 - \nu_1)}. \tag{11}$$

Die Intensitäten wachsen also im Einklang mit der Erfahrung in Richtung der langwelligen Seite der Serie. In zwei Serien wachsen die Intensitäten der entsprechenden Linien mit zunehmender Seriennummer [1]).

Es ist noch zu bemerken, daß n und m die Hauptquantenzahlen und J die Gesamtintensitäten sind. Es scheint auch möglich, auf ähnliche Weise die Intensitätsverhältnisse der Komponenten einer Linie zu behandeln.

III. Da sich die Frequenzen erfahrungsmäßig wenig mit der Temperatur ändern und, da p auch temperaturunabhängig ist, so ergibt sich aus der Grundformel (10) für die Änderung der Intensität einer Linie mit der Temperatur:

$$J_{T_2} : J_{T_1} = e^{-q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \qquad \left(q = \frac{h\nu}{k} - \frac{r z^2 h}{n^2 k}\right). \tag{12}$$

Im Bereiche einer Serie verschiebt sich also die Helligkeit mit steigender Temperatur in Richtung der kurzwelligen Seite (im Einklang mit dem Verschiebungssatz).

IV. Diese Überlegungen waren schon abgeschlossen und ohne experimentelle Prüfung, welche mir dabei fehlte, vorgetragen, als mir zwei Arbeiten von Bleeker und Bongers [3]) und von Bleeker [4]) zugänglich wurden, auf welche ich bei dieser Gelegenheit näher eingehen möchte.

Für die Temperaturabhängigkeit der Intensitätsverhältnisse von zwei Linien kommt Bleeker [5]) zu einer Formel:

$$\frac{(J_1)_{T_1}}{(J_1)_{T_2}} : \frac{(J_2)_{T_1}}{(J_2)_{T_2}} = e^{-\frac{h}{k}(\nu_1 - \nu_2)\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}, \tag{13}$$

welche unmittelbar aus (12) folgt. Das Verfahren von Bleeker ist dem in dieser Arbeit angewendeten sehr nahe verwandt, ohne aber die

[1]) Siehe auch eine Arbeit von W. Heitler (ZS. f. Phys. **37**, 101, 1926), wo einige Sonderfälle der Intensitätsfrage auf Grund sehr radikaler thermodynamischer Vorstellungen theoretisch behandelt werden.

[2]) Eine rein empirische Formel für die Intensitäten in Rubidium- und Caesium-Nebenserien wurde von F. Dannmeyer (ZS. f. Phys. **31**, 76, 1926) gefunden.

[3]) C. E. Bleeker und J. A. Bongers, ZS. f. Phys. **27**, 195, 1924.

[4]) C. E. Bleeker, ZS. f. phys. Chem. **120**, 63, 1926.

[5]) C. E. Bleeker, l. c. 1926.

Unabhängigkeit der p von der Quantenstufe und des A_m^n von der Temperatur näher zu begründen [1]).

Es ist bemerkenswert, daß die erwartete Abhängigkeit, welche für zwei Rubidiumlinien sich nach (13) zu 1,65 berechnet, sich experimentell nicht bestätigte (s. weiter unten). Diese Tatsache führt Bleeker zu der Annahme, daß in den von ihm untersuchten Fällen (Nebenserien der Alkalimetalle) eine chemische, aber nicht eine Temperaturanregung (wie bei den entsprechenden Hauptserien) vorhanden ist.

Mit dieser Annahme und auf einem von den meinen völlig unabhängigen Wege (unter Anwendung einer Spezialfassung des Korrespondenzprinzips) kommt Bleeker zu einer komplizierten Formel:

$$J e^{\frac{\varepsilon}{kT}} = C\left(\tau \frac{\nu}{n}\right)^4, \tag{14}$$

welche sich den Messungen für Cs und Rb vorzüglich anpaßt, wie aus entsprechenden Zeichnungen zu ersehen ist. Die Ableitung ist aber sehr kompliziert und nicht ohne Willkür. Sie führt in (14) Größen ein, welche nicht ohne besondere Annahmen auszuwerten sind. Obwohl Bleeker eine Tabelle bringt, welche für drei Linien die Berechnungsweise erklären soll, habe ich diese nicht verstanden [2]). Es scheint mir, als ob in (14) manche Größen willkürlich gewählt sind, was diese Formel zu einer bloßen Interpolationsformel macht, und es gibt keine Möglichkeit, mit Hilfe dieser Formel die Theorie zu prüfen.

Die schönen Messungen von Bleeker und Bongers können dagegen eine gute Prüfung der ohne jede Willkür abgeleiteten und viel einfacheren Formel (10) liefern. Ich mußte diese Prüfung nur auf Rubidium und Caesium beschränken, da für Kalium und Natrium nur die Kurven veröffentlicht sind, aus welchen die Intensitäten nicht genau genug ablesbar sind. Von Bleeker und Bongers wurden die $J:\nu$ gemessen, und zwar für die beiden Nebenserien von Rubidium und Caesium. Die Prüfung der Formel (10) wird wie bei Bleeker ausgeführt: es wurde die Konstanz von $\log a = \log J - + x \log e - \log x$ geprüft [3]). Für die beiden Dublettkomponenten wurde die Berechnung gesondert durchgeführt, was

[1]) Über die Änderung der Intensität einer Linie mit der Temperatur gibt das Verfahren von Bleeker keine Auskunft.

[2]) Z. B. das Anwachsen von ν mit der Wellenlänge.

[3]) Die Berechnung geschah nach der leicht nach Einführung der Konstanten aus (10) ableitbaren Formel:

$$\log a = \log \frac{J}{\nu} - \log \frac{h}{kT} + \frac{h\nu}{kT} \log e = \log \frac{J}{\nu} + 13{,}552 + \frac{36\,560}{\lambda}$$

($T = 1700$, λ in 10^{-8} cm).

auf die Endergebnisse ohne Bedeutung ist (da ihre Intensitäten sich bekannt wie 2 : 1 verhalten). Für T wurde die Flammentemperatur (1700° nach **Bleeker**) gewählt.

Folgende vier Tabellen stellen die Ergebnisse dar.

Tabelle 1. Rubidium: diffuse Nebenserie.

Linie	λ	J/ν	log a	Mittel
$5\,d - 2\,p_2$	6299	100	21,35	
$6\,d - 2\,p_2$	5724	31,5	21,45	
$7\,d - 2\,p_2$	5432	11,1	21,32	
$8\,d - 2\,p_2$	5260	4,8	21,18	
$9\,d - 2\,p_2$	5150	2,3	21,01	21,148 ± 0,060 (± 0,28 %)
				Maximale Abweichung:
$5\,d - 2\,p_1$	6207	47,7	21,12	0,30 (1,40 %)
$6\,d - 2\,p_1$	5648	(14,7) [1]	21,22	
$7\,d - 2\,p_1$	5363	5,1	21,06	
$8\,d - 2\,p_1$	5195	2,1	20,90	
$9\,d - 2\,p_1$	5089	1,4	20,88	

Tabelle 2. Rubidium: scharfe Nebenserie.

Linie	λ	J/ν	log a	Mittel
$4\,s - 2\,p_2$	6160	20,3	20,79	
$5\,s - 2\,p_2$	5654	(5,0) [1]	20,71	
$6\,s - 2\,p_2$	5391	1,1	20.31	
$7\,s - 2\,p_2$	5233	0,6	20,31	20,448 ± 0,088 (± 0,43 %)
				Maximale Abweichung:
$4\,s - 2\,p_1$	6071	10,9	20,61	0,36 (1,75 %)
$5\,s - 2\,p_1$	5579	2,5	20,49	
$6\,s - 2\,p_1$	5323	0,6	20,20	
$7\,s - 2\,p_1$	5170	0,3	20,09	

Tabelle 3. Caesium: diffuse Nebenserie.

Linie	λ	J/ν	log a	Mittel
$6\,d - 2\,p_2$	6217/13	670	22,26	
$7\,d - 2\,p_2$	5848/45	(262)	22,22	
$8\,d - 2\,p_2$	5635	100	22,04	
$9\,d - 2\,p_2$	5502	37,2	21,77	
$10\,d - 2\,p_2$	5414	16,1	21,52	
$11\,d - 2\,p_2$	5351	7,95	21,28	
$12\,d - 2\,p_2$	5304	4,00	21,04	21,679 ± 0,123 (± 0,56 %)
				Maximale Abweichung:
$6\,d - 2\,p_1$	6010	340	22,17	0,76 (3,5 %)
$7\,d - 2\,p_1$	5664	131	22,12	
$8\,d - 2\,p_1$	5466	45,5	21,89	
$9\,d - 2\,p_1$	5341	19,4	21,68	
$10\,d - 2\,p_1$	5257	8,45	21,44	
$11\,d - 2\,p_1$	5199	3,65	21,15	
$12\,d - 2\,p_1$	5154	1,85	20,92	

[1]) In Klammern: interpolierte Intensitäten.

Tabelle 4. Caesium: scharfe Nebenserie.

Linie	λ	J/ν	log a	Mittel
$5s - 2p_2$	6035	49	21,30	21,060 ± 0,80 (± 0,37 %) Maximale Abweichung: 0,29 (1,38 %)
$6s - 2p_2$	5746	15,4	21,10	
$7s - 2p_2$	5574	6,95	20,95	
$5s - 2p_1$	5839	(23)	21,22	
$6s - 2p_1$	5569	7,95	21,01	
$7s - 2p_1$	5407	2,9	20,77	

Unter Berücksichtigung der Meßgenauigkeit von Bleeker geben die vier Tabellen eine gute Bestätigung der Formel (10). Die mittlere Abweichung des Mittelwertes schwankt zwischen 0,3 und 0,6 % und die maximale Abweichung zwischen 1,4 und 3,5 %. Dabei muß noch einmal betont werden, daß in die Formel keine einzige willkürliche Größe eingeführt ist.

Die genauere Betrachtung der Tabellen zeigt einen kleinen regelmäßigen Gang, der sowohl auf systematische Fehler in den Messungen als auch auf Vereinfachungen in der Ableitung der Formel zurückgeführt werden kann [1]).

Wenn statt der Flammentemperatur 1700° niedrigere Werte eingeführt werden, bekommt man eine viel bessere Anpassung. So ist bei 1145° die mittlere Abweichung 0,1 bis 0,3 % und die maximale 1,0 bis 2,2 %. Der Gang von log a vermindert sich auch bedeutend. Es ist sehr plausibel, anzunehmen, daß wegen endothermischer Prozesse, welche die Bildung angeregter Atome aus neutralen Molekeln begleiten, in der Umgebung der leuchtenden Atome eine niedrigere Temperatur als die pyrometrisch bestimmte Flammentemperatur herrscht. Diese Tatsache kann auch die Diskrepanz erklären, welche Bleeker zwischen der Formel (13) und dem Experiment fand, und welche er als Hauptbeweis für eine chemische Anregung ansieht.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen also im Gegensatz zu der Annahme von Bleeker und in Übereinstimmung mit den modernen Ansichten [2]), daß eine Temperaturanregung die Hauptursache der Emission von Nebenserien der Alkalimetalle ist. Diese Annahme liegt allen Entwicklungen vorliegender Arbeit zugrunde.

Ekaterinoslaw, Berginstitut, Lab. f. phys. Chem., 18. Dez. 1926.

[1]) Insbesondere die Verwendung der einfachen Balmerformel mit nur einer Quantenzahl.

[2]) J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Elektronenstoß, S. 193, 1926.

Über die Spaltung von Steinsalzkristallen in Flächen rhombischer Dodekaeder und Oktaeder.

Von **W. D. Kusnezow** in Tomsk (Sibirien).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1927.)

Um Steinsalz in Flächen (110) zu spalten, ist 1,76mal mehr Energie erforderlich als bei der stufenartigen, von Kubus-Seitenflächen gebildeten Oberfläche; daher wird beim Spalten in der Fläche (110) die Spaltung immer an einer stufenartigen Fläche vor sich gehen. Bei der experimentellen Berechnung der Oberflächenenergien von Flächen (110) und (100) muß deshalb nicht der theoretische Wert $\sigma_{(110)} = 2{,}50 \cdot \sigma_{(100)}$ erhalten werden, sondern etwas weniger: $\sigma'_{(110)} = \sqrt{2} \cdot \sigma_{(100)}$. Für die Spaltung in Flächen (111) ist 3,36mal mehr Energie nötig als bei der von Kubus-Seitenflächen gebildeten Oberfläche mit pyramidalen Vorsprüngen und Vertiefungen; folglich wird beim Spalten in (111) die Spaltung praktisch an der pyramidalen Fläche stattfinden. Bei der experimentellen Bestimmung von $\sigma_{(111)}$ muß der Wert $\sigma'_{(111)} = \sqrt{3} \cdot \sigma_{(100)}$ erhalten werden und nicht $\sigma_{(111)} = 5{,}81\, \sigma_{(100)}$, welcher der Theorie entspricht.

Versuche mit dem Spalten von Steinsalz in Flächen (100), (110) und (111), die wir gemeinschaftlich mit W. M. Kudrjawzewa[1]) ausführten, ließen uns auf experimentellem Wege zum Schluß kommen, daß es unmöglich sei, Salz in den Flächen (110) und (111) zu spalten. Im vorliegenden will ich theoretisch nachweisen, daß die Spaltung von Steinsalz in diesen Flächen praktisch nicht ausführbar ist.

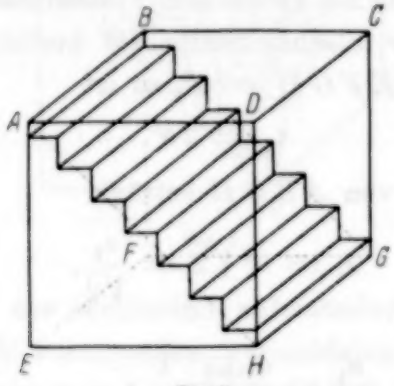


Fig. 1.

Betrachten wir die Spaltung in der Fläche eines rhombischen Dodekaeders (110) des Kubus $ABCDEFGH$ (Fig. 1) mit der Kante a. Wenn wir ein Messer so anlegen, daß seine Schneide auf der Geraden AB

[1]) ZS. f. Phys. **42**, 302, 1927.

zu liegen kommt und seine Fläche gegen AH gerichtet ist, und schlagen dann mit dem Hammer zu, so muß die Spaltung in der Fläche $ABGH$ stattfinden. Auf diese Spaltung muß die folgende Energie verwandt werden:

$$u_1 = 2\,\sigma_{(110)} \cdot s_1, \tag{1}$$

wo $\sigma_{(110)}$ die Oberflächenenergie der Fläche (110) und s_1 der Flächeninhalt von $ABGH$ ist.

Man kann indessen zulassen, daß beim Schlage die Spaltung nicht in der Fläche $ABGH$ erfolgt, sondern in einer stufenartigen Oberfläche mit mehr oder weniger großen Stufen, wobei die Seitenflächen dieser Stufen mit den Kubusflächen des Kristalls zusammenfallen. Für die Spaltung in dieser stufenartigen Fläche ist folgende Energie erforderlich:

$$u_2 = 2\,\sigma_{(100)} \cdot s_2, \tag{2}$$

wo $\sigma_{(100)}$ die Oberflächenenergie der Fläche (100) und s_2 der Flächeninhalt der stufenartigen Fläche ist. Wenn es sich herausstellt, daß $u_2 < u_1$ ist, so erfolgt beim Schlage offensichtlich die Spaltung leichter in der stufenartigen Fläche als in der Fläche (110).

Der Flächeninhalt s_2 der stufenartigen Oberfläche ist bei beliebiger Größe der Stufen leicht zu berechnen. Da die Summe der Flächeninhalte aller vertikalen Stufenflächen gleich dem Flächeninhalt von $ABFE = a^2$ ist und die Summe der Flächeninhalte der horizontalen Flächen gleich dem Flächeninhalt von $EFGH = a^2$, so ist

$$s_2 = 2\,a^2.$$

Der Flächeninhalt von $ABGH$ beträgt:

$$s_1 = a^2\sqrt{2} = \frac{s_2}{\sqrt{2}},$$

folglich ist:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\sigma_{(110)}}{\sigma_{(100)}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}. \tag{3}$$

Für Steinsalz gibt die Theorie:

$$\sigma_{(100)} = 150\,\text{erg/cm}^2; \quad \sigma_{(110)} = 2{,}50 \cdot \sigma_{(100)} = 375\,\text{erg/cm}^2,$$

daher:

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{2{,}50}{\sqrt{2}} = 1{,}76, \tag{4}$$

d. h. zum Spalten in der Fläche (110) muß 1,76 mal mehr Energie angewandt werden als beim Spalten in der stufenartigen Fläche. Daraus geht klar hervor, daß eine Spaltung in der Fläche (110) unter keinen

Bedingungen zu verwirklichen ist. Bei gelungener Spaltung erscheint die Oberfläche $ABGH$ auf den ersten Blick flach, doch bei näherer Betrachtung mit bewaffnetem Auge müssen die Stufen zu sehen sein. Wenn es gelingen würde, eine Methode zu finden, die mit genügender Genauigkeit die Arbeit bestimmen könnte, die zur Spaltung in den Flächen (100) und (110) notwendig ist, so würde diese Methode für $\sigma_{(110)}$ folgenden fiktiven Wert geben:

$$\sigma'_{(110)} = \frac{u_2}{2\,s_1} = \frac{u_2}{2\,s_2}\sqrt{2} = \sigma_{(100)}\sqrt{2} = 150 \,.\, \sqrt{2} = 212\,\text{erg/cm}^2.$$

Betrachten wir jetzt die Spaltung in der Fläche (111). Für die Oberflächenenergie $\sigma_{(111)}$ gibt die Theorie:

$$\sigma_{(111)} = 5{,}81 \,.\, \sigma_{(100)} = 5{,}81 \,.\, 150 = 872\,\text{erg/cm}^2.$$

Da $\sigma_{(111)}$ bedeutend größer als $\sigma_{(100)}$ ist, kann man annehmen, daß die Spaltung nicht in der Fläche ACH (Fig. 2) vor sich geht, sondern

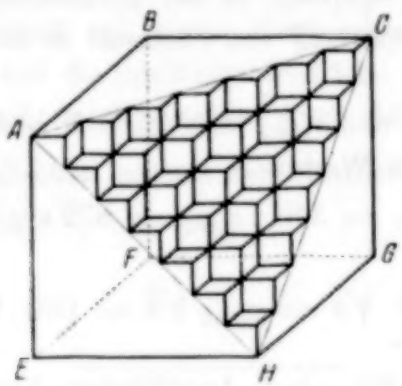


Fig. 2.

in einer Fläche, die aus wechselnd aufeinanderfolgenden dreikantigen, über die Fläche ACH vorragenden, pyramidalen Vorsprüngen und dreikantigen pyramidalen, unter der Fläche ACH liegenden, Vertiefungen besteht. Die Seitenflächen der pyramidalen Vorsprünge und Vertiefungen sind zugleich die Seitenflächen eines Kubus.

Bezeichnen wir mit u_3 die Energie, die zur Spaltung in der Fläche (111) mit dem Flächeninhalt s_3 notwendig ist, und mit u_4 die Energie, die bei der Spaltung in der pyramidalen Fläche mit dem Flächeninhalt s_4 verbraucht wird, so ist:

$$u_3 = 2\,\sigma_{(111)} \cdot s_3,$$

$$u_4 = 2\,\sigma_{(100)} \cdot s_4.$$

Der Flächeninhalt des flachen Dreiecks ACH ist

$$s_3 = a^2 \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

Der Flächeninhalt s_4 ist, unabhängig von dem Ausmaß der Vorsprünge und Vertiefungen, immer gleich drei Flächeninhalten von Halbquadraten mit der Seite a, d. h.

$$s_4 = \frac{3}{a} a^2,$$

da der Flächeninhalt aller Vertikalflächen der pyramidalen Vorsprünge und Vertiefungen, die parallel zur Zeichnungsfläche liegen, gleich dem halben Flächeninhalt von $BCGF$ ist usw.

Folglich ist:

$$\frac{u_3}{u_4} = \frac{\sigma_{(111)}}{\sigma_{(100)}} \cdot \frac{s_3}{s_4} = \frac{5{,}81}{\sqrt{3}} = 3{,}36, \tag{5}$$

d. h. für die Spaltung in der Fläche (111) ist 3,36 mal mehr Energie notwendig als für die Spaltung in der pyramidalen Fläche. Daraus ist ersichtlich, daß eine Spaltung von Steinsalz in der Oktaederfläche praktisch unmöglich ist.

Wenn man $\sigma_{(111)}$ und $\sigma_{(100)}$ experimentell bestimmt, so muß man an Stelle des theoretischen Wertes

$$\sigma_{(111)} = 5{,}81 \cdot \sigma_{(100)} = 872 \text{ erg/cm}^2$$

erhalten:

$$\sigma'_{(111)} = \frac{u_4}{2 s_3} = \frac{u_4}{2 s_4} \sqrt{3} = \sigma_{(100)} \sqrt{3} = 150 \cdot \sqrt{3} = 260 \text{ erg/cm}^2.$$

Die Richtigkeit des oben Angeführten bestätigen folgende Versuche:

1. Wenn man auf einen Steinsalzkristall ein Messer an die Fläche (100) heranbringt und dann mit einem Hammer zuschlägt, so erfolgt eine Spaltung leicht, wobei man bei richtiger Lage des Messers eine spiegelflache Oberfläche erhält. Wenn man das Messer unter einem gewissen Winkel zu (100) anlegt, so erhält man eine stufenartige Oberfläche. Je kleiner der Winkel zwischen der Richtung der Messerschneide und der Fläche (100) ist, um so breiter und niedriger sind die Stufen. Diese Stufen sind unter dem Mikroskop deutlich sichtbar.

2. Wenn man einen Steinsalzkristall mit der Fläche (100) auf den Amboß legt, die Messerschneide auf die obere Fläche (100) mit der Richtung nach der Fläche (110) setzt und einen Hammerschlag ausführt, so erhält man eine Spaltung längs der stufenartigen Fläche, wobei die

Stufen längs der Schlagrichtung gehen, d. h. senkrecht zur Schneide. Bei einem scharfen und regelrechten Schlage erscheinen einige Teile der Spaltungsoberfläche als Ebenen, doch haben sie bei der Betrachtung unter dem Mikroskop ganz klar eine stufenartige Struktur, die besonders reliefartig hervortritt, wenn das Licht senkrecht zu den Stufenflächen einfällt, die einen Flächen beleuchtet und die anderen im Schatten läßt.

3. Wenn man ein stumpfes Messer so auf die Fläche (100) aufsetzt, daß seine Schneide parallel zur Kubuskante steht, und dann mit dem Hammer zuschlägt, so erscheinen zwei Spalten in der Richtung der rhombischen Dodekaederflächen, die eine Folge der größten Spaltungsspannungen eben in diesen Flächen sind. Wenn man den Kristall längs der Spalten auseinanderbricht, so zeigt es sich, daß sie eine klare stufenartige Struktur haben, wobei die Kanten der Stufen parallel zur Messerschneide gelegen sind.

4. Wenn man mit einer Säge einen Steinsalzkristall so aussägt, daß seine künstlichen Seitenflächen senkrecht zur Oktaederfläche stehen, und ihn dann auf dem Amboß mit einem Messerschlag in der Fläche (111) spaltet, so zeigt sich, daß die Spaltungsoberfläche eine pyramidale Struktur hat, die deutlich mit unbewaffnetem Auge sichtbar ist.

Tomsk, Physikalisches Institut der staatlichen Universität.

Eine mögliche Erläuterung des Zeemaneffekts vom Typus D_1 und D_2.

Von **Felix Joachim v. Wiśniewski** in Łazin (Polen).

(Eingegangen am 28. März 1927.)

Es wird eine Theorie des Zeemaneffekts für kleine magnetische Felder und für den Typus D_1 und D_2 gegeben. Die Theorie beruht auf der Existenz zweier verschiedener Lösungen der Bewegungsgleichungen eines Elektrons um ein festes Zentrum und unter der Wirkung eines magnetischen Feldes.

Wie in einem früheren Artikel [1]) vom Verfasser gezeigt war, haben die Bewegungsgleichungen eines Elektrons unter dem Einfluß eines anziehenden festen Zentrums (Ion), und eines äußeren konstanten magnetischen Feldes zwei verschiedene spezielle Lösungen.

Die Störungen δx, δy, δz, welche durch das magnetische Feld verursacht sind, genügen folgenden Differentialgleichungen [2])

$$m\delta\ddot{x} = -\frac{e^2}{r^3}(1-3\cos^2\omega t)\,\delta x + 3\frac{e^2}{r^3}\cos\omega t\sin\omega t\,.\,\delta y + \frac{e}{c}H_z r\omega\cos\omega t,$$

$$m\delta\ddot{y} = -\frac{e^2}{r^3}(1-3\sin^2\omega t)\,\delta y + 3\frac{e^2}{r^3}\cos\omega t\sin\omega t\,\delta x + \frac{e}{c}H_z r\omega\sin\omega t,$$

$$m\delta\ddot{z} = -\frac{e^2}{r^3}\delta z - \frac{e}{c}H_z r\,.\,\omega\cos\omega t.$$

weil hier

$$H_y = 0;\quad z = 0;\quad x = r\cos\omega t;\quad y = r\sin\omega t$$

gesetzt ist und die Relation

$$m\omega^2 = \frac{e^2}{r^3}$$

berücksichtigt worden ist.

Da in dem uns hier speziell interessierenden Falle der Störungsausdrücke der totalen Energie eines kreisenden Elektrons, die zur Bahnebene senkrechte Störung δz nur als Größe zweiter Ordnung eingeht und deswegen unberücksichtigt bleiben wird, so können wir die dritte Differentialgleichung A fortlassen und uns allein mit der Lösung der zwei ersten beschäftigen.

---

[1]) ZS. f. Phys. **41**, 385, 1927.

[2]) Ebenda, Gleichungen (×) und (λ).

Diese Gleichungen haben zwei verschiedene spezielle Lösungen:

$$1.\quad \delta x = \frac{1}{2}\frac{eH_z}{mc} r.t.\sin\omega t;\quad \delta y = -\frac{1}{2}\frac{eH_z}{mc} r.t.\cos\omega t, \qquad (\alpha)$$

welche einer Präzessionsbewegung der Bahnebene des Elektrons um ihre Achse z mit der Larmorschen Winkelgeschwindigkeit

$$\delta\omega = -\frac{1}{2}\frac{eH_z}{mc} \qquad (\alpha')$$

entspricht. (Der Bahnradius r bleibt unverändert $\delta r = 0$.)

$$2.\quad \delta x = -\frac{1}{3}\frac{H_z r^2\omega}{e.c}\cdot\cos\omega t;\quad \delta y = -\frac{1}{3}\cdot\frac{H_z r^2\omega}{e.c}\cdot\sin\omega t. \qquad (\beta)$$

Dieser Lösung entspricht eine Änderung des Bahnradius r um die Größe

$$\delta r = -\frac{1}{3}\frac{r^2\omega}{e.c}\cdot H_z, \qquad (\beta')$$

während die Winkelgeschwindigkeit $\bar{\omega}$ unverändert bleibt

$$\delta\omega = 0.$$

Der Kürze halber werden die erste Lösung als α-Lösung, die zweite Lösung als β-Lösung und die entsprechenden Bahnen als α-Bahnen und β-Bahnen bezeichnet.

Der Energieausdruck E der gestörten Bewegung lautet, wenn die ungestörte Bahnebene die xy-Ebene ist, wie folgt

$$E = \frac{m}{2}\left[(\dot{x}+\delta\dot{x})^2 + (\dot{y}+\delta\dot{y})^2 + \delta\dot{z}^2\right] - \frac{e^2}{[(x+\delta x)^2 + (y+\delta y)^2 + \delta z^2]^{1/2}}.$$

Durch Reihenentwicklung und Fortlassen der Störungen zweiter Ordnung erhalten wir

$$E = \frac{m}{2}[\dot{r}^2 + r^2\omega^2 + 2\dot{r}\,\delta\dot{r} + 2r^2\omega\,\delta\omega + 2r\omega^2\,\delta r] + \frac{e^2}{r}\delta r,$$

weil

$$\begin{aligned} x\,\delta x + y\,\delta y &= r.\delta r;\quad \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 + (2\dot{x}\,\delta\dot{x} + 2\dot{y}\,\delta\dot{y}) \\ &= \dot{r}^2 + r^2\omega^2 + 2r\,\delta r + 2r^2\omega\,\delta\omega + 2r\omega^2\,\delta r. \end{aligned}$$

Für den hier betrachteten Fall der Kreisbahnen haben wir

$$\delta r' = 0;\quad \dot{z} = 0,$$

woraus für E folgt

$$E = \frac{m}{2}[r^2\omega^2 + 2r^2\omega\,\delta\omega + 2r\omega^2\,\delta r] + \frac{e^2}{r^2}\delta r - \frac{e^2}{r}. \qquad (\beta)$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke (α') von δr und $\delta \omega$

$$\delta r = 0 \quad \delta \omega = -\frac{1}{2}\frac{e}{mc} H_z$$

in den Ausdruck von E, erhalten wir für die Energie E_α, welche den α-Bahnen entspricht,

$$E_\alpha = E_0 - \frac{h}{4\pi}\frac{e}{mc} H_z . n. \qquad (\alpha'')$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke (β') von δr und $\delta \omega$

$$\delta r = -\frac{1}{3}\frac{r^2 \omega}{e . c} \cdot H_z; \quad \delta \omega = 0$$

in (β) erhalten wir für die Energie E_β, welche den β-Bahnen entspricht, folgenden Ausdruck:

$$E_\beta = E_0 - \frac{h}{3\pi}\frac{e}{mc} \cdot H_z \cdot n, \qquad (\beta'')$$

wo

$$E_0 = \frac{m}{2} r^2 \omega^2 - \frac{e^2}{r}$$

gesetzt ist und die Relation

$$m r^2 \omega = \frac{n . h}{2\pi} \quad (n \text{ Quantenzahl})$$

berücksichtigt worden ist.

Wir bezeichnen durch n_2 die äquatoriale Quantenzahl. Da n die azimutale Quantenzahl ist, so haben wir gemäß der Quantentheorie

$$\frac{H_z}{H} = \pm\frac{n_2}{n} \quad (n_2 \leq n).$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in (α'') und (β'') erhalten wir:
1. für die Energie der α-Bahnen

$$E_\alpha = E_0 \pm \frac{h}{4\pi}\frac{e}{mc} \cdot H \cdot n_2.$$

2. für die Energie der β-Bahnen

$$E_\beta = E_0 \pm \frac{h}{3\pi}\frac{e}{mc} H . n_2.$$

Wir bezeichnen mit E' die Energie, mit n_2' die Quantenzahl der Ursprungsbahnen und mit E'' und n_2'' die Energie und Quantenzahl der End-

bahnen. Für die Schwingungszahl ν der emittierten Strahlung haben wir dann nach N. Bohr:

$$\nu = \frac{E' - E''}{h}.$$

Wenn man weiter

$$\nu_0 = \frac{E'_0 - E''_0}{h}$$

setzt und $\nu - \nu_0$ mit $\Delta\nu$ bezeichnet, so folgt

$$\Delta\nu = \frac{(E' - E'_0) - (E'' - E''_0)}{h}.$$

Bei Berechnung von $\Delta\nu$ sind folgende Fälle zu unterscheiden:

1. Die Endbahn ist eine α-Bahn.

a) Ursprungsbahn eine β-Bahn,

$$\Delta\nu = \pm\left(\frac{4}{3}n'_2 - n''_2\right).0. \tag{1a}$$

b) Ursprungsbahn eine α-Bahn,

$$\Delta\nu = \pm(n'_2 - n''_2).0. \tag{1b}$$

2. Die Endbahn ist eine β-Bahn.

a) Ursprungsbahn eine β-Bahn.

$$\Delta\nu = \pm\frac{4}{3}(n'_2 - n''_2).0. \tag{2a}$$

b) Ursprungsbahn eine α-Bahn,

$$\Delta\nu = \pm\left(n'_2 - \frac{4}{3}n''\right).0, \tag{2b}$$

wo

$$0 = \frac{1}{4\pi}\frac{e}{mc}\cdot H$$

gesetzt ist.

Diese Ausdrücke von $\Delta\nu$ ergeben für $n'_2 = 1{,}2$, und $n''_2 = 1$ alle Komponenten des Zeemaneffekts vom Typus D_1 und D_2.

Für $\Delta\nu/0$ haben wir nämlich folgende Zahlen:

	(1a)		(1b)		(2a)		(2b)	
n'/n'' . . .	$^1/_1$	$^2/_1$	$^1/_1$	$^2/_1$	$^1/_1$	$^2/_1$	$^1/_1$	$^2/_1$
$\Delta\nu/0$ . .	0	± 1	$\pm\,^1/_3$	$\pm\,^5/_3$	0	$\pm\,^4/_3$	$\pm\,^1/_3$	$\pm\,^2/_3$

während für die Aufspaltungsterme p und s der D_1- und D_2-Linien gemessen wurde:

	D_1		D_2		
	p	s	p	s	s
$\Delta\nu/0$ . . .	$\pm\frac{2}{3}$	$\pm\frac{4}{3}$	$\pm\frac{1}{3}$	± 1	$\pm\frac{5}{3}$

Also für die D_1-Linie entspricht

dem p-Terme die Kombination . . . (2 b) $n_2' = 2$ $n_2'' = 1$,
„ s- „ „ „ „ . . . (2 a) $n_2' = 2$ $n_2'' = 1$

und für die D_2-Linie entspricht

dem p-Terme die Kombination . . . (1 b) $n_2' = 1$ $n_2'' = 1$,
„ ersten s-Terme die Kombination (1 a) $n_2' = 2$ $n_2'' = 1$,
„ zweiten „ „ „ „ (1 b) $n_2' = 2$ $n_2'' = 1$.

Aus dem Vorstehenden folgt, daß eine Theorie des Zeemaneffekts vom D_1- und D_2-Typus für kleine magnetische Felder lediglich auf dem Boden der Mechanik, Elektrizitätslehre und Quantentheorie möglich ist, ohne fremde Zusatzhypothesen zu benötigen.

Druckfehlerberichtigung

zu meiner Notiz „Über die Strahlungsreibung in der Quantenmechanik".

Von Guido Beck in Wien.

Auf Seite 87 (Band 42) ist in den Formeln (3), (4) und (6) sowie in der Formel in der sechsten Zeile von unten der Buchstabe W durch N zu ersetzen. In der Formel (5) ist statt N zu setzen N_{n-i}, so daß (5) richtig lautet

$$E(t) = \sum_{i=1}^{n} i \cdot h \cdot \nu \cdot N_{n-i}.$$

Autorenregister.

Anderson, Wilhelm. Über die Lichtbrechung im reinen Elektronengas. S. 89.

— Eine neue Erklärung der Aufrechterhaltung der negativen Erdladung. S. 475.

Arkel, A. E. v. und Bruggen, M. G. v. Rekristallisationserscheinungen bei Aluminium. S. 795.

Beck, Guido. Über die Strahlungsreibung in der Quantenmechanik. S. 86.

— Berichtigung S. 914.

Becker, Karl. Eine Methode zur Untersuchung der einzelnen Schichten eines Werkstoffes. S. 222.

— Der röntgenographische Nachweis von Kornwachstum und Vergütung in Wolframdrähten mittels des Debye-Scherrer-Verfahrens. S. 226.

— Zur Kristallstruktur des Thalliums. S. 479.

Beining, H. Zeemaneffekt am Wolfram. S. 146.

Blinow, W. s. Predwoditelew.

Brodsky, A. E. Über die Intensität der Spektrallinien. S. 899.

Bruggen, M. G. v. s. v. Arkel.

Bursian, V. Notiz über die Herleitung der Minkowskischen Gleichungen für die Weltlinie eines Elektrons aus einem Variationsprinzip. S. 443.

Cario, Günther. Die Wellenlänge der grünen Nordlichtlinie. S. 15.

— und Lochte-Holtgreven, W. Eine neue Lichtquelle zur Anregung von Resonanzspektren. S. 22.

Conrad, R. und Koenigsberger, J. Zu der Bemerkung von G. P. Thomson betr. Streuungsmessungen an Wasserstoffkanalstrahlen. S. 323.

Dreisch, Th. Die Absorption von Quarz und Quarzglas unterhalb 4,1 μ. S. 426.

— Die Absorption von optischen Gläsern und Borax unterhalb 4,1 μ. S. 428.

Ehrenberg, W. und Mark, H. Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. I. S. 807.

— und Susich, G. v. Über die natürliche Breite der Röntgenemissionslinien. II. S. 823.

Filippov, A. Intensitätsmessungen in den Spektren des Cäsiums und des Kaliums. S. 495.

— und Gross, E. Über Feinstruktur im Funkenspektrum des Cäsiums. S. 77.

Fréedericksz, V. und Repiewa, A. Theoretisches und Experimentelles zur Frage nach der Natur der anisotropen Flüssigkeiten. S. 532.

Gaviola, E. Ein Fluorometer. Apparat zur Messung von Fluoreszenzabklingungszeiten. S. 853.

— Der Einfluß von Temperatur und Konzentration auf die Abklingungszeit der Fluoreszenz von Farbstofflösungen. S. 862.

Gieseler, H. Gesetzmäßigkeiten im Funkenspektrum von Blei. S. 265.

Goetz, A. Untersuchungen über die glühelektrische Emission von Metallen bei Zustandsänderungen des Kathodenmaterials. Erste Mitteilung. Die experimentellen Untersuchungsbedingungen und die Apparatur zur Aufnahme glühelektrischer Schmelzdiagramme. S. 329.

Goldstein, E. Über sekundäre Magnetkanalstrahlen an Elektroden. S. 276.

Gross, E. s. Filippov.

Güntherschulze, A. Der Gradient in der positiven Säule der Glimmentladung. II. Sauerstoff, Luft, Wasserdampf,

Helium, Argon, Krypton, Xenon, Quecksilber. S. 763.
Guillery, Maria. Über den Bau der sogenannten dritten positiven Stickstoffgruppe. (NO-Banden.) S. 121.
Harries, Wolfgang. Über den Energieverlust langsamer Elektronen beim Zusammenstoß von Molekülen. S. 26.
Hauge, Th. s. Vegard.
Heegner, Kurt. Über Schwingungserzeugung mittels eines Elektronenröhrensystems, welches keine Selbstinduktion enthält. S. 773.
Herrmann, Karl. Zur Frage nach der Symmetrie der Atome in den Kristallen. S. 631.
Hoffmann, G. Über neue Apparaturen zur Messung der durchdringenden Strahlung. S. 565.
Holoubek, Rudolf. Die Sichtbarmachung von Atomtrümmerbahnen. S. 704.
Hund, F. Zur Deutung der Molekelspektren. II. S. 93.
Iwanenko, D. und Landau, L. Bemerkungen über Quantenstatistik. S. 562.
Karnop, R. und Sachs, G. Versuche über die Rekristallisation von Metallen. S. 283.
Kast, W. Dielektrische Untersuchungen an der anisotropen Schmelze des para-Azoxyanisols. S. 81.
— Dritte Bemerkung zu der Arbeit des Herrn G. Szivessy: „Zur Bornschen Dipoltheorie der anisotropen Flüssigkeiten." S. 91.
Kirsch, Gerhard und Pettersson, Hans. Die Zerlegung der Elemente durch Atomzertrümmerung. S. 641.
Kleinewefers, W. Neumessungen an Normalen zweiter Ordnung aus dem Bogenspektrum des Eisens von λ 5167 bis λ 6678 Å.-E. S. 211.
Kobayashi, Iwao. Über die Bewegung einer zähen Flüssigkeit um eine dünne Kreisscheibe, die in dieser Flüssigkeit um ihre Achse schwingt. S. 448.
Koenigsberger, J. s. Conrad.
Kossel, W. und Steenbeck, M. Absolute Messung des Quantenstroms im Röntgenstrahl. S. 832.
Kramers, H. A. s. Ornstein.
Krethlow, Alfred. Selektive Absorption und anomale natürliche und magnetische Drehung von Campherchinonlösungen in Toluol. S. 840.
Kudrjawzewa, W. M. s. Kusnezow.
Kusnezow, W. D. Über die Spaltung von Steinsalzkristallen in Flächen rhombischer Dodekaeder und Oktaeder. S. 905.
— und Kudrjawzewa, W. M. Experimentelle Bestimmung der Oberflächenenergie von Steinsalzkristallen. S. 302.
Landau, L. s. Iwanenko.
Landé, A. Spontane Quantenübergänge. S. 835.
Lesheim, Hans und Samuel, Rudolf. Bemerkungen über den Aufbau der Elektronengruppe im Atom. II. S. 614.
Lochte-Holtgreven, W. s. Cario.
London, F. Quantenmechanische Deutung der Theorie von Weyl. S. 375.
Lukirsky, P. Elektronengeschwindigkeiten beim Comptoneffekt. S. 516.
Malinowski, A. E. Über die Bewegungsgröße der leitenden Elektronen. S. 319.
Mark, H. s. Ehrenberg.
Markoff, A. Über eine Minimumeigenschaft der Schrödingerschen Wellengruppen. S. 637.
Mecke, R. Bandenspektra und periodisches System der Elemente. S. 390.
Nasledow, D. und Scharawsky, P. Die Abhängigkeit der Intensität der Röntgenspektrallinien von der Zahl der Kathodenelektronen. S. 870.
Opladen, Matth. Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten der Gase vom Druck zwischen 1 und 10 Atm. S. 160.
Ornstein, L. S. und Kramers, H. A. Zur kinetischen Herleitung des Fermischen Verteilungsgesetzes. S. 481.
Petrikaln, A. Über die Lumineszenz des Chininsulfats. S. 435.
Pettersson, Hans. Die Zertrümmerung des Kohlenstoffatoms. S. 679.
— s. Kirsch.
Predwoditelew, A. und Blinow, W. Über den Einfluß des Kristallwassers auf den photoelektrischen Effekt in den Kristallhydraten. S. 60.

Raschevsky, N. v. Zur Theorie des photoelektrischen Effektes. S. 627.
Repiewa, A. s. Fréedericksz.
Ritschl, Rudolf. Über den Bau einer Klasse von Absorptionsspektren. S. 172.
Roy, S. C. Über die Absorptionsfähigkeit der Sternmaterie. S. 499.
Sachs, G. s. Karnop.
Samuel, Rudolf s. Lessheim.
Scharawsky, P. s. Nasledow.
Schiller, Hans. Über die Natur der dielektrischen Verluste. S. 246.
Schmid, E. und Wassermann, G. Über die Textur hartgezogener Drähte. S. 779.
Schmidt, Ewald A. W. Über die Zertrümmerung des Aluminiums durch α-Teilchen. S. 721.
Schmidt, Harry. Über die erzwungenen Schwingungen eines linearen harmonischen Oszillators. S. 43.
Schneider, W. Untersuchungen über Magnetisierungskurven und Vergrößerung der Empfindlichkeit des Scheringschen Deflektorenmagnetometers. S. 883.
Schüler, Hermann. Weitere Untersuchungen am ersten Li-Funkenspektrum. S. 487.
Schuler, Max. Ein neues Pendel mit unveränderlicher Schwingungszeit. S. 547.
Steenbeck, M. s. Kossel.
Steinke, Eduard. Über die durchdringende Strahlung im Meeresniveau. S. 570.
Stetter, Georg. Die Massenbestimmung von Atomtrümmern aus Aluminium, Kohlenstoff, Bor und Eisen. S. 741.
— Zur Umladung langsamer H-Partikeln. S. 759.
Susich, G. v. s. Ehrenberg.
Trumpy, B. Intensität von Serienlinien. S. 327.
Valentiner, S. Über die Löslichkeit der Edelgase in Wasser. S. 253.
Vegard, L. und Hauge, Th. Mischkristalle und ihre Bildung durch Kontakt fester Phasen und durch Fällung von Lösungen. S. 1.
Wassermann, G. s. Schmid.
Wataghin, G. Beitrag zu einer wellenmechanischen Theorie der Fraunhoferschen Beugungserscheinungen. S. 555.
Wawilow, S. J. Die Fluoreszenzausbeute von Farbstofflösungen als Funktion der Wellenlänge des anregenden Lichtes. II. S. 311.
Wetterblad, Torsten. Die $K\beta_1$-Linien von Natrium, Magnesium und Aluminium und die Abhängigkeit ihrer Wellenlängen von der chemischen Bindung. S. 603.
— Über die Funkenlinien des K-Spektrums von Natrium, Magnesium und Aluminium. S. 611.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Eine mögliche Erläuterung des Zeemaneffekts vom Typus D_1 und D_2. S. 910.